

УДК
54
П 223

**МОСКОВСКИЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**
(технический университет)

Л.Т. Пашков

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

Учебное пособие



УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
МОСКОВСКИЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦЫ ТВЁРДОГО ТОПЛИВА	7
1.1. Постановка задачи.....	7
1.1.1. Стадии горения и модели сгорания.....	7
1.1.2. Химические реакции.....	8
1.1.3. Уравнение и краевые условия.....	8
1.2. РЕШЕНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТА.....	9
1.2.1. Время сгорания.....	9
1.2.2. Диффузионная и кинетическая области.....	10
1.3. УЧЕТ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ.....	11
2. ТОПЛИВО И ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ	15
2.1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОРГАНИЧЕСКОМ ТОПЛИВЕ.....	15
2.2. ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОПЛИВ.....	17
2.2.1. Элементарный состав.....	17
2.2.2. Теплота сгорания.....	17
2.2.3. Выход летучих.....	19
2.3. ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ.....	20
2.3.1. Количества продуктов сгорания и воздуха для горения.....	20
2.3.2. Энтальпия продуктов сгорания и воздуха.....	21
2.4. ПАРАМЕТРЫ СМЕСЕЙ.....	22
2.4.1. Концентрации компонентов смеси.....	22
2.4.2. Энтальпия смеси.....	22
2.4.3. Уравнение состояния смеси.....	23
2.5. АЛГЕБРА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	24
2.6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	26
3. КИНЕТИКА ГОРЕНИЯ	34
3.1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.....	34
3.1.1. Закон действующих масс.....	34
3.1.2. Закон Аррениуса.....	35
3.1.3. Метод квазистационарных концентраций.....	38
3.1.4. Гетерогенные реакции.....	40
3.2. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ.....	41
3.2.1. Горение водорода.....	42
3.2.3. Горение оксида углерода и метана.....	47
3.3. КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ NO ПРИ ГОРЕНИИ.....	49
3.3.1. Химический механизм образования NO.....	51
3.3.2. Математическая модель процесса.....	51
3.3.3. Проблемы жесткости.....	52
3.3.4. Об образовании NO при горении твердых топлив.....	56
3.3.5. Практические меры по уменьшению выбросов оксида азота.....	57

4. УРАВНЕНИЯ АЭРОМЕХАНИКИ	61
4.1. Скаляры, векторы и тензоры.....	61
4.2. Законы сохранения массы, импульса и энергии.....	64
4.3. Уравнение неразрывности для смеси и для ее компонентов.....	65
4.4. Дополнительные уравнения.....	66
4.5. Преобразование уравнения энергии.....	67
4.6. Проблема замыкания.....	68
4.7. Процессы переноса.....	69
4.7.1. Диффузия.....	69
4.7.2. Вязкость.....	71
4.7.3. Теплопроводность.....	72
4.7.4. Критерии процессов переноса.....	73
4.8. О МЕТОДАХ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ.....	74
4.8.1. О численных методах.....	75
4.8.2. Уравнения Шваба-Зельдовича.....	76
4.8.3. Пограничный слой и сдвигное течение.....	78
5. НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ	86
5.1. ТЕПЛОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ.....	86
5.1.1. Уравнение самовоспламенения.....	86
5.1.2. Постановка задачи.....	88
5.1.3. Графическое решение уравнения (5.3).....	89
5.2. ЛАМИНАРНОЕ ПЛАМЯ.....	92
5.2.1. Математическая формулировка задачи.....	92
5.2.2. Решение задачи (5.15) – (5.16).....	94
5.3. ГОРЕНИЕ КАПЛИ ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ТОПЛИВА.....	96
5.4. КИПЯЩИЙ СЛОЙ.....	100
6. ЛУЧИСТЫЙ ТЕПЛООБМЕН	105
6.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ.....	106
6.1.1. Интенсивность излучения.....	106
6.1.2. Абсолютно черное тело.....	107
6.1.3. Радиационные свойства непрозрачных тел.....	107
6.1.4. Поток энергии излучения.....	109
6.2. ЗОНАЛЬНЫЙ МЕТОД ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ СРЕДЫ.....	109
6.3. ИЗЛУЧЕНИЕ ГАЗОВ.....	110
6.3.1. Радиационные характеристики.....	112
6.3.2. Уравнение переноса лучистой энергии.....	113
6.4. ЗОНАЛЬНЫЙ МЕТОД ДЛЯ ИЗЛУЧАЮЩЕЙ И ПОГЛОЩАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	114
6.5. ИНЖЕНЕРНЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЛУЧИСТОГО ТЕПЛООБМЕНА.....	116
6.5.1. Средняя длина луча.....	116
6.5.2. Степень черноты газа.....	117
6.5.3. Коэффициент тепловой эффективности и степень черноты толки.....	118
6.5.4. Основы инженерного метода расчета толки.....	118
7. ТУРБУЛЕНТНОСТЬ И ГОРЕНИЕ	122
7.1. УРАВНЕНИЯ РЕЙНОЛЬДСА.....	122
7.2. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПУЛЬСАЦИЙ.....	125
7.3. СПОСОБЫ ЗАМКНАНИЯ.....	125
7.4. МОДЕЛЬ ПРАНДТЛЯ.....	127
7.5. К- ϵ -МОДЕЛЬ.....	128
7.6. ТУРБУЛЕНТНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ТУРБУЛЕНТНАЯ ДИФФУЗИЯ.....	130
7.7. ТУРБУЛЕНТНОСТЬ В РЕАГИРУЮЩЕЙ СРЕДЕ.....	131
7.8. РЕЖИМЫ ТУРБУЛЕНТНОГО ГОРЕНИЯ.....	133

1. ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦЫ ТВЁРДОГО ТОПЛИВА

Эта глава является вводной. В ней затронуты многие вопросы теории горения, но их обсуждение представлено в краткой форме, без деталей. Тем самым очерчен основной круг проблем, которые изложены в книге. Закономерности горения одиночной частицы имеют и самостоятельное значение, они позволяют оценить оптимальную степень измельчения угля: крупные частицы не успевают сгореть (недожог), очень мелкий размол неэкономичен и приводит к нарушениям расчетного режима горения.

1.1. Постановка задачи

1.1.1. Стадии горения и модели сгорания

Тепло, поступающее к частице от окружающих топочных газов, повышает ее температуру, и начинается превращение некоторых компонентов топлива в газообразные вещества (выход летучих). Летучие и кислород находятся в одной фазе, происходит гомогенная (газофазная) реакция между ними. Температура повышается. После того как основная масса летучих сгорит, начинается реакция окисления твердого остатка (кокса), образовавшегося после выхода летучих. Эта реакция – гетерогенная, реагенты находятся в разных фазах. Гетерогенные реакции протекают медленнее гомогенных. Поэтому выход летучих способствует воспламенению и горению кокса, и время сгорания частицы оказывается тем меньше, чем больше выход летучих. Это основной эффект. Побочный эффект заключается в том, что продукты сгорания летучих затрудняют доступ кислорода к поверхности частицы и это приводит к увеличению времени сгорания. В обычных условиях в топке влияние температуры оказывается преобладающим.

Большая часть времени сгорания частицы приходится на горение кокса. Можно считать, что выделение горючих и их горение происходят мгновенно, а после этого идет процесс горения коксового остатка. Горение кокса, в свою очередь, протекает в несколько стадий. По мере выгорания углерода негорючая минеральная часть топлива – зола – может или осыпаться с поверхности частицы ("мягкий каркас"), или оставаться не разрушенной ("жесткий каркас"). Ясно, что это лишь предельные случаи для теоретического анализа, в реальности имеют место и промежуточные случаи.

Итак, основной процесс – выгорание твердого углерода, содержащегося в коксовом остатке. На этом основании принимаем, что плотность кокса

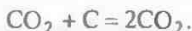
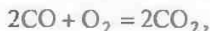
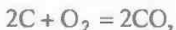
* Предположение о том, что выход летучих, их сгорание и горение кокса совершаются последовательно, не всегда оправдано. При прогреве мелких частиц угля выход летучих не успевает завершиться как начинается горение на поверхности частицы. Значительная часть летучих сгорает одновременно с коксом.

$$\rho_k = \rho_T y_k^D,$$

где ρ_T – плотность топлива, y_k^D – доля кокса в рабочей массе топлива.

1.1.2. Химические реакции

Окисление углерода в первом приближении, без детального обсуждения, можно представить в виде следующих химических реакций:



Оксид углерода CO и диоксид CO₂ образуются в первых двух реакциях в гетерогенном процессе – на твердой поверхности кокса. При температуре $T \approx 1200^\circ C$ CO и CO₂ образуются примерно в одинаковых количествах, с повышением температуры вторая реакция становится преобладающей. В третьей реакции CO окисляется до CO₂ (гомогенная реакция), а в четвертой происходит восстановление CO₂ до CO – еще один гетерогенный процесс. Взаимодействие реакций, как видно, довольно сложно. Однако упростим задачу и далее будем считать, что имеет место только первая реакция из записанных; остальные же являются несущественными. Основанием такого упрощения служит то, что первая реакция есть конечный итог всех реакций: в несколько стадий происходит химическое превращение $C + O_2 \rightarrow CO_2$ с некоторой эффективной скоростью. Промежуточный продукт – CO может оказывать существенное влияние, но это не учитывается.

1.1.3. Уравнение и краевые условия

При факельном сжигании твердого топлива концентрация пылинок такова, что их взаимное влияние незначительно, и можно рассматривать одиночную частицу. При ее горении параметры окружающего газового объема вдали от частицы не могут заметно измениться. Частица движется в спутном потоке практически без скольжения, т.е. относительная скорость потока мала (относительно системы координат, движущейся вместе с частицей). Частицы имеют самую различную форму, но некоторая "средняя" или "расчетная" может считаться сферической.

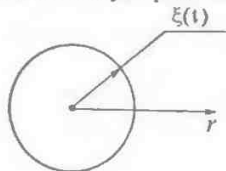


Рис. 1.1

Итак, рассмотрим неподвижную сферическую частицу кокса в бесконечной воздушной атмосфере при постоянной температуре и постоянном давлении (рис.1.1). На её поверхности протекает одна химическая реакция: $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Скорость этой реакции пропорциональна концентрации кислорода у поверхности.

Движение кислорода к поверхности осуществляется под действием градиента концентраций. Количество кислорода, которое перемещается в единицу времени через единицу поверхности сферы произвольного радиуса r с центром в центре частицы, равно $-D \frac{dc}{dr}$, где c – мольная концентрация O_2 (моль/см³), D – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии (см²/с); принимаем $D = \text{const}$.

Так как реакция совершается только на поверхности, то поток кислорода через любую сферу одинаков, т.е.

$$\frac{d}{dr} (4\pi r^2 D \frac{dc}{dr}) = 0. \quad (1.1)$$

Дополнительные условия для этого уравнения могут быть представлены в виде:

$$c(r)|_{r=\infty} = c_\infty = \text{const}; \quad (1.2)$$

$$-D \frac{dc}{dr} \Big|_{r=r_0} = -kc(r_0). \quad (1.3)$$

Первое условие означает, что горение одиночной частицы не оказывает влияния на концентрацию кислорода вдали от нее. Второе условие выражает тот факт, что кислород, поступающий к поверхности частицы, расходуется в химической реакции на ней со скоростью, пропорциональной концентрации окислителя у поверхности. Коэффициент пропорциональности k называется удельной скоростью химической реакции. В условии (1.3) $r_0 = \xi(0)$.

Итак, имеем дифференциальное уравнение (1.1) и краевые условия (1.2), (1.3).

1.2. Решение и анализ результата

1.2.1. Время сгорания

Решение задачи (1.1) – (1.3) несложно,

$$c(r) = c_\infty \left(1 - \frac{\frac{r_0}{r}}{1 + \frac{D}{kr_0}} \right).$$

Концентрацию у поверхности частицы, при $r = r_0$, запишем следующим образом:

$$c(r_0) = c_0 = \frac{c_\infty}{\frac{kr_0}{D} + 1} = \frac{P_{\text{ок},\infty}}{\frac{M_{\text{ок}}}{D} + 1}. \quad (1.4)$$

Скорость убыли массы с поверхности частицы

$$m = 4\pi r_0^2 \cdot k c_0 \cdot M_c,$$

она состоит из трех сомножителей: $4\pi r_0^2$ – поверхность, на которой происходит химическая реакция, см^2 ; $k c_0$ – скорость химической реакции, пропорциональная концентрации кислорода у поверхности, моль/ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$; M_c – молекулярная масса углерода, $M_c = 12$ г/моль.

В модели "мягкого каркаса" радиус частицы $r_0 = \text{var}$, в модели "жесткого каркаса" – уравнение (1.1), записанное для концентрации кислорода вне частицы, должно быть дополнено таким же уравнением для концентрации кислорода внутри пор, которые образуются по мере выгорания углерода. Все это сильно усложняет задачу, приходится принимать еще одно упрощение: скорость потока массы с поверхности частицы постоянна, $m = \text{const}$, и радиус частицы тоже не меняется, $r_0 = \text{const}$. При этом процесс является как бы стационарным. Эта гипотеза квазистационарности находит экспериментальное подтверждение, хотя соответствие расчета с опытом нарушается на стадии догорания. С учетом сказанного, из двух последних формул найдем

$$m = 4\pi r_0^2 \cdot \frac{M_c}{M_{\text{ок}}} \cdot \rho_{\text{ок}, \infty} \cdot \frac{k}{kr_0/D + 1} = \text{const}.$$

При этом время сгорания массы топлива $M = (4/3)\pi r_0^3 \rho_k$ найдется после несложных преобразований:

$$\tau = \frac{M}{m} = \frac{8}{9} \frac{\rho_k}{\rho_{\text{ок}}} \left(\frac{r_0^2}{D} + \frac{r_0}{k} \right). \quad (1.5)$$

(Индекс "∞" в обозначении плотности окислителя вдали от частицы опущен.)

Очевидно, что масса частицы линейно убывает со временем, так что полнота сгорания (доля сгоревшей массы)

$$z = \begin{cases} t/\tau & \text{при } t \leq \tau, \\ 1 & \text{при } t > \tau. \end{cases} \quad (1.6)$$

1.2.2. Диффузионная и кинетическая области

Рассмотрим предельный случай формулы (1.5), когда $r_0/k \ll r_0^2/D$, т.е. $D/(k r_0) \ll 1$. При этом

$$\tau = \tau_D = \frac{8}{9} \frac{\rho_k}{\rho_{\text{ок}}} \frac{r_0^2}{D}.$$

В данном случае нет ничего, относящегося к химической реакции, время сгорания определяется интенсивностью диффузии. Это – диффузионный режим горения.

В другом предельном случае, когда $r_0^2/k \gg r_0^2/D$,

$$\tau = \tau_k = \frac{8 \rho_k r_0}{9 \rho_{ок} k}.$$

А в этом случае нет ничего, относящегося к диффузии, время сгорания определяется интенсивностью химической реакции – кинетический режим горения.

В общем случае

$$\tau = \tau_D + \tau_k.$$

При формулировке задачи были учтены два процесса – подвод кислорода к поверхности посредством диффузии (коэффициент D) и химическая реакция на поверхности (коэффициент k). Эти процессы совершаются последовательно, один за другим. Время сгорания в общем случае складывается из двух частей – τ_D и τ_k (время изготовления какого-либо изделия состоит из суммы времён, затрачиваемых на отдельные последовательные операции).

Несмотря на очень упрощенную постановку задачи полученные результаты находят практическое применение. На выходе из горелок скорость течения большая, а температура еще не достаточно высока, имеют место хорошие условия перемешивания и низкая скорость химической реакции: $\tau_k \gg \tau_r$. Здесь надо интенсифицировать кинетику (химический процесс), для чего организуют подвод горячих продуктов сгорания к горелкам (рециркуляция топочных газов к корню факела). На выходе из топки, напротив, температура уже достаточно высока, но кислорода остается мало. А здесь надо интенсифицировать массообмен (искусственная турбулизация, перемешивание, воздушное дутье).

1.3. Учет нестационарности

Плотность потока массы диоксида углерода с поверхности частицы ($g/(cm^2 \cdot c)$) в пределе равна

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{m}{4\pi r^2} \right) = \infty,$$

так как $m = \text{const}$. Это никак объяснить нельзя. Следовательно, надо отказаться от гипотезы квазистационарности. Оставим все прежние упрощающие предположения, но будем учитывать динамику выгорания. В формулировке задачи появятся два важных изменения. Во-первых, вместо стационарного уравнения получится нестационарное – уравнение в частных производных, гораздо более сложное. Во-вторых, условие на поверхности останется прежним по форме, но эта поверхность, т.е. граница области, где ищется решение, подвижна. В качестве "компенсации" к двум прежним краевым условиям нужно добавить условие, отражающее закон движения границы: поток массы с поверхности частицы связан с текущим значением её радиуса и определя-

ется из решения, которое в свою очередь зависит от этого краевого условия. Задача нелинейна и может быть решена только численным методом.

Подлежит решению уравнение для относительной массовой концентрации кислорода*

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} - \frac{1}{x^2} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial Y}{\partial x} \right) = 0$$

при начальном условии $Y(x, 0) = Y_0 = \text{const}$, при условии вдали от частицы $Y(\infty, 0) = Y_0$,

при условии на подвижной границе $\left(\beta \frac{\partial Y}{\partial x} - Y \right)_{x=\zeta(t)} = 0$ и при законе движения грани-

цы $-\frac{\partial \zeta}{\partial \tau} = \frac{1}{3R\beta} Y(\zeta, \tau)$, $\zeta(0) = 1$.

Здесь

$$\zeta = \frac{\xi}{\xi_0}, \quad x = \frac{r}{\xi_0}, \quad \tau = \frac{Dt}{\xi_0^2}, \quad \beta = \frac{D}{k \xi_0},$$

ξ – текущий радиус частицы, $\xi_0 = \xi(0)$, t – время.

Метод решения заключается в следующем. Считают положение границы известным из квазистационарного приближения и находят распределение концентраций по координате r для момента времени, близкого к начальному. Это позволяет перейти к следующему моменту и найти для него новое распределение концентраций, и так до момента полного сгорания. На каждом шаге по времени нужно решать линейную систему алгебраических уравнений, которая получается при аппроксимации дифференциального уравнения и дополнительных условий; при этом правая часть системы вычисляется по результатам расчёта в предыдущий момент (первый раз – по начальным условиям). От шага к шагу число уравнений увеличивается, но каждый раз получается система уравнений с трёхдиагональной матрицей. На каждом шаге вычисляется концентрация кислорода на поверхности, что позволяет вычислить новое, уточнённое положение границы и новое время полного сгорания. Все описанные здесь действия нужно повторять до тех пор, пока результаты вычислений не перестанут изменяться.

Мы рассмотрели очень упрощенную модель горения частицы твердого топлива, многие факторы не были учтены. Перечислим некоторые из них.

Летучие быстро переходят в газообразную форму, а основное время затрачивается на сгорание кокса. Но при быстром выходе летучих меняется структура коксовой частицы, что, вообще говоря, надо бы учитывать. Имеют место поток O_2 к поверхности и поток CO_2 от поверхности. В итоге возникает поток массы от поверхности частицы, обусловленный переходом атомов углерода из твердого вещества в газ (стефановский поток). Не только углерод, но и другие химические вещества реагируют с кислородом, например CO . Так что имеется не одна реакция на поверхности, а много, в том числе и в

* Относительная массовая концентрация кислорода – это его массовая доля в смеси газов. Подробнее об этом см. п. 2.4.1.

объеме вокруг частицы. Возможно взаимное влияние частиц – их слипание, разрушение, силовое воздействие с газовым потоком. В ходе реакций горения повышается температура, она может изменяться также в результате лучистого теплообмена с окружающей средой.

Перечисление физических и химических процессов при горении можно было бы продолжить. "Явления, наблюдающиеся при горении свечи, таковы, что нет ни одного закона природы, который при этом не был бы так или иначе затронут". Конечно, далеко не все из упомянутых вопросов мы сможем обсудить в следующих главах.

Подробно изучим только вопросы химической кинетики (гл. 3) и аэромеханики газовых смесей (гл. 4, 5), образующих основу сложной теории горения. Кроме того, будут затронуты вопросы лучистого теплообмена (гл. 6) и турбулентности при горении (гл. 7).

Задача 1.1. Найти время сгорания частицы, не привлекая дифференциальное уравнение (1.1).

Решение. Скорость химической реакции, как и в п. 1.1.3, полагаем пропорциональной концентрации кислорода у поверхности частицы, $w_x = kc_0$. Скорость доставки кислорода к поверхности обусловлена разностью концентраций вдали от частицы и у ее поверхности, $w_\phi = \alpha(c_\infty - c_0)$, где α – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом массоотдачи.

В стационарных условиях скорость расходования кислорода в химической реакции должна быть равна скорости физического процесса его доставки, $w_x = w_\phi$. Отсюда

$$c_0 = \frac{\alpha c_\infty}{k + \alpha}.$$

Из сравнения с формулой (1.4) ясно, что должно быть $\alpha = D/r_0$.

Все дальнейшие выкладки останутся без изменений, если D/r_0 заменить на α . Но коэффициент массоотдачи α – эмпирический коэффициент, зависящий не только от свойств газовой смеси (как коэффициент диффузии кислорода D), но и от условий омывания частицы газовым потоком.

Задача 1.2. Как можно рассчитать недожог полифракционной угольной пыли?

Решение. Полагая, что частицы топлива сферические, используем известную формулу Росина-Раммлера для доли частиц, имеющих диаметр больше d (мкм). Эта доля

$$R(d) = R_{90} \left(\frac{d}{90} \right)^n,$$

где R_{90} – остаток угольной пыли на сите с линейным размером отверстий 90 мкм; n – характеристика мельничной системы; R_{90} и n – эмпирические величины.

Функция $R(d)$ определена на бесконечном интервале, $0 < d < \infty$. Для расчетных целей этот интервал надо ограничить конечными значениями – минимальным и максимальным. Обычно считают, что 1% очень мелких частиц можно не принимать в расчет. С другой стороны, 0,1% очень крупных частиц также вносит незначительный вклад в об-

* Фарадей М. История свечи. М.: Наука, Библиотечка "Квант". 1980. Вып. 2.

щую величину недожога. Исходя из этих соображений запишем, считая все частицы сферическими:

$$d_{\min} = d_0 = \exp \left[\ln 90 + \frac{1}{n} \ln \left(\frac{\ln 0,99}{\ln R_{90}} \right) \right], \quad d_{\max} = d_m = \exp \left[\ln 90 + \frac{1}{n} \ln \left(\frac{\ln 0,001}{\ln R_{90}} \right) \right].$$

Диапазон измерений диаметра частиц, от d_0 до d_m , разбиваем на m интервалов. На границах этих интервалов, т.е. при

$$d_j = d_0 + \frac{d_m - d_0}{m} \cdot j, \quad j=0, 1, \dots, m,$$

вычисляем остаток

$$R_0 = 1, R_j = R_{90} \left(\frac{d_j}{90} \right)^n, \quad j=1, \dots, m-1, R_m = 0.$$

Для j -го интервала средний радиус частиц

$$r_j = \frac{1}{4} (d_{j-1} + d_j), \quad j=1, 2, \dots, m,$$

и доля таких частиц от их общего количества

$$\delta R_j = R_{j-1} - R_j, \quad j=1, 2, \dots, m.$$

Таким образом, вся угольная пыль оказывается разбитой на m фракций, причем все частицы j -й фракции имеют одинаковый радиус r и их доля равна δR_j .

Очевидно, ошибка от замены непрерывной функции $R(d)$ ее дискретными значениями тем меньше, чем больше число расчетных фракций. Доля сгоревшей массы j -й фракции по отношению к массе всей пыли, очевидно, равна $z_j \delta R_j$, так что полнота сгорания всей совокупности частиц многофракционной пыли

$$Z = \sum_j z_j \delta R_j,$$

где z_j – полнота сгорания частицы с радиусом r_j , вычисляемая по формуле (1.6) при $t = t_{\text{пр}}$, где $t_{\text{пр}}$ – время пребывания частицы в точке. Недожог = $1 - Z$.

Контрольные вопросы

1. Почему в первом краевом условии (1.2) записан знак минус, а не плюс?
2. Каков физический смысл уравнения (1.1) и условий (1.2)?
3. Когда кислород будет глубже проникать вглубь пор угля – при большой скорости химической реакции или при малой?
4. Когда интенсивность выгорания угольной пыли полифракционного состава больше – в начале процесса или в конце?
5. Перечислите основные стадии горения частицы твердого топлива.
6. Что такое “мягкий каркас”, “жесткий каркас”?
7. Запишите основные химические уравнения горения углерода. Какие из этих реакций гетерогенные?
8. Где концентрация кислорода больше – у поверхности горячей частицы или вдали от нее?
9. Каков смысл термина “квазистационарное горение”? Что такое кинетическое горение? Диффузное?
10. Как время сгорания в кинетическом режиме зависит от радиуса частицы? В диффузионном режиме?

2. ТОПЛИВО И ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ

При конструировании и эксплуатации паровых котлов в настоящее время используют методы расчета топочных камер, основанные на простых балансовых соотношениях для топлива и продуктов сгорания. Это еще не теория горения в строгом смысле слова. Однако эти методы расчета характеристик топлива и топочных газов необходимо обсудить прежде, чем приступить к систематическому изучению процессов горения. В параграфах 2.1 – 2.3 речь пойдет об исходных реагентах химических превращений при горении и о конечных продуктах. Все подробности о процессах, от которых зависит полнота сжигания, образование вредных веществ, распределение концентраций в объеме топки и многое другое, здесь не рассматриваются. Далее, в параграфах 2.4 – 2.6 обсудим некоторые вопросы химической термодинамики газовых смесей, в частности вопрос о химическом равновесии в продуктах сгорания.

2.1. Основные сведения об органическом топливе

Горючее вещество, применяемое с целью получения тепловой энергии, называется топливом. Топлива, которые сжигают на ТЭС, называют энергетическими. Топлива бывают натуральные (дрова, уголь, нефть, природный газ) и искусственные (например, генераторный газ).

В процессе горения происходит химическая реакция между топливом и окислителем, в результате которой химическая энергия исходных реагентов преобразуется в тепловую энергию. В промышленной практике в качестве окислителя всегда используют воздух и все характеристики процесса горения, в том числе и эффект выделения теплоты, приписывают только топливу, хотя кислород воздуха – "равноправный" с топливом химический реагент.

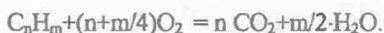
Ископаемые угли являются продуктом разложения растительности и организмов, погребенных в земной коре 500 – 600 млн лет назад. Происхождение нефти и природного газа, скорее всего, тоже связано с живыми организмами далекого прошлого. Различный геологический возраст растительных остатков и различные условия их залегания (климат в период их образования, воздействие микроорганизмов, давление горных пород и тому подобные факторы) привели в конечном итоге к образованию разных топлив. С увеличением геологического возраста, как правило, увеличивается доля углерода в ряду: торф (50 % углерода) – бурый уголь – каменный уголь – антрацит (95 % углерода).

* Кроме энергетического топлива различают металлургическое (железные угли), авиационное (лёгкие жидкие фракции нефти) и другие виды топлива. В более широком смысле топливом называют и неорганические материалы, используемые при получении энергии (ракетное, ядерное топлива).

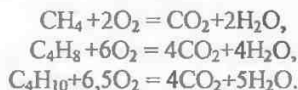
Химический состав твердых топлив очень сложен и чаще всего неизвестен. Уголь – это смесь углеводородных соединений сложного молекулярного состава, негорючих минеральных веществ и воды. В состав природного газа и нефти входят, в основном, углеводородные соединения, которые, в отличие от угля, уже могут быть классифицированы:

Ряд метана	Ряд этилена	Ряд ацетилен
Метан CH_4	Этилен C_2H_4	Ацетилен C_2H_2
Этан C_2H_6	Пропилен C_3H_6	
Пропан C_3H_8	Бутилен C_4H_8	
Бутан C_4H_{10}		
.....
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	C_nH_{2n}	C_nH_n
Предельные (насыщенные) углеводороды	Непредельные (ненасыщенные) углеводороды	
Алканы (парафины)	Алкены (олефины)	Алкины (диолефины)

При огромном разнообразии всех этих веществ они дают одинаковые продукты сгорания:



Например,



Природный газ содержит (90 – 95) % метана и (10 – 5) % других углеводородов с относительно небольшой молекулярной массой. В состав нефти входят соединения, с большей молекулярной массой. Их разделяют на фракции – бензин, керосин и др. Тяжелые фракции (мазут) используют на электростанциях. Кроме углерода и водорода в мазуте есть сера (0,1 – 5) %, минеральные вещества (0,1 – 0,3) %, а также вода (3 – 4) %.

Основная техническая характеристика топлива – количество теплоты, которое выделяется при сгорании единицы массы топлива (единицы объема природного газа) – теплота сгорания. Она для разных топлив различна, и в качестве эталона для сравнения используют условное топливо с теплотой сгорания 29,3 МДж/кг (7000 ккал/кг – в старой системе единиц измерения).

Мировые запасы органического топлива оценивают в (10 – 11) тыс. млрд тонн условного топлива ($\sim 10^{13}$ т у.т.). В зависимости от интенсивности роста народонаселения и уровня потребления энергии, с учетом перспектив использования других источников энергии (АЭС, ГЭС, солнечные электростанции и др.) запасов топлива хватит на 150 – 600 лет. Ресурсы органического топлива ограничены и невозобновляемы. Но несмотря на это в обозримом будущем органическое топливо останется основным источником энергии.

2.2. Технические характеристики топлив

2.2.1. Элементарный состав

Элементарный состав твердых и жидких топлив определяет относительное содержание (в справочниках – проценты по массе) атомов углерода, водорода, кислорода, азота и серы. Все остальные химические элементы образуют негорючие минеральные соединения: золу и влагу (обычно обозначают А и W). Следующая схема иллюстрирует сказанное и поясняет смысл терминов “горючая масса”, “сухая масса” и “рабочая масса”; в горючую массу азот и кислород включены условно.

1	2	3	4	5	6	7
C	H	O	N	S	A	W
Горючая масса						
Сухая масса						
Рабочая масса						

Сера присутствует в топливе в трех модификациях: органическая сера входит в состав органических соединений, колчеданная сера образует железный колчедан FeS_2 и сульфатная сера образует сульфаты $CaSO_4$ и $FeSO_4$. Сульфатная сера не окисляется и поэтому в перечне элементарных составляющих S означает органическую серу и колчеданную.

Элементарный состав не объясняет сложного молекулярного строения топлива и поэтому не может дать достаточно полного представления о свойствах топлива, но позволяет рассчитать количество продуктов сгорания и их энтальпию.

Состав природного газа обычно бывает представлен содержанием его компонентов (CH_4 , C_2H_6 и т.д.) в объеме смеси. Расчеты относятся к кубическому метру сухого газа при нормальных условиях (760 мм рт. ст., $0^0 C$).

2.2.2. Теплота сгорания

К термодинамической системе, в которой совершается химический процесс, применим первый закон термодинамики:

$$dU = \delta Q - pdV. \quad (2.1)$$

Обозначения – общепринятые; работа, совершаемая над системой, и подведенное к ней тепло считаются положительными; кинетическая энергия системы как целого и электромагнитная энергия не учитываются; потенциальная энергия относится к работе внешней среды.

В ходе химических реакций разрушаются одни молекулы и образуются другие, исчезают старые связи между атомами и появляются новые, при этом атомы не изменяются. Эти химические превращения веществ сопровождаются изменением внутренней энергии, зависящей от химического строения веществ – химической энергии $U_{хим}$. Кроме внутренней химической энергии



имеется еще внутренняя тепловая энергия U_T (поступательное движение молекул идеального газа) и атомная энергия U_0 :

$$U = U_{\text{хим}} + U_T + U_0.$$

Теплоту химической реакции определяют следующим образом. Пусть в закрытой системе, содержащей заданные количества различных веществ, при заданных T и V протекает изотермический изохорный процесс, при котором количества всех веществ изменяются до некоторых конечных значений. Система переходит из начального состояния 1 в конечное состояние 2. Выделившееся (поглощенное) в системе тепло Q_V есть теплота экзотермической (эндотермической) реакции.

Из выражения (2.1) следует:

$$-Q_V = U_{\text{хим},2} - U_{\text{хим},1} = \Delta U_{\text{хим}}; \quad Q_V = -\Delta U_{\text{хим}}.$$

Если $-Q_V > 0$ и равно уменьшению внутренней химической энергии реагирующей смеси, то реакция называется экзотермической.

Для теплоты реакции при постоянном давлении Q_p с учетом определения энтальпии, $dH = dU + d(pV)$, запишем аналогично:

$$-Q_p = H_{\text{хим},2} - H_{\text{хим},1} = \Delta H_{\text{хим}}; \quad Q_p = -\Delta H_{\text{хим}}.$$

Если реакция экзотермическая, то $Q_p > 0$ и равно уменьшению химической энтальпии реагирующей смеси.

Теплоты реакций, также как внутренняя энергия и энтальпия, являются функциями состояния.

Уменьшение химической энергии смеси при экзотермической реакции означает, что в системе выделяется тепло. Чтобы конечные продукты имели ту же температуру как и начальные, как этого требует определение теплоты реакции, выделяющееся тепло должно быть отведено от системы. Если же тепло не отводить, то количество тепла, заключенное в продуктах реакции увеличится. Это приведёт при $V = \text{const}$ к увеличению внутренней тепловой энергии продуктов реакции. Иначе говоря, в изолированной системе при $V = \text{const}$ в ходе химической реакции внутренняя химическая энергия реагентов преобразуется во внутреннюю тепловую энергию. Экзотермическая реакция при $p = \text{const}$ приводит к увеличению тепловой энтальпии продуктов реакции.

Теплота реакций окисления углеводородных соединений топлива с образованием высших окислов CO_2 , H_2O и SO_2 , отнесенная к 1 кг твердого или жидкого топлива (к 1 м^3 при нормальных условиях – для газообразного топлива) называется теплотой сгорания (теплотворной способностью топлива по устаревшей терминологии).

Это определение нуждается в уточнениях. Во-первых, расчетная масса топлива может не включать влагу или золу и влагу. Следует различать теплоты сгорания на рабочую, сухую, горючую массы. Во-вторых, необходимо также

различать высшую и низшую теплоту сгорания. Разность между ними равна теплоте конденсации паров воды в продуктах сгорания.

Для вычисления теплоты сгорания с помощью теплот реакций окисления химических компонентов топлива нужно знать его химический состав (не элементарный состав, который использовался при расчетах материального баланса, а химические формулы составляющих топлива). Химический состав жидкого, а тем более твердого топлива, вообще говоря, не известен. Поэтому теплоту сгорания углей, нефтей, мазутов определяют экспериментально. Теплоту сгорания газов также предпочитают определять экспериментально, с помощью калориметрической бомбы. Следовательно, экспериментально определенная теплота сгорания – это теплота реакции при $V = \text{const}$.

Так как теплота реакции есть функция состояния, то и теплота сгорания может быть вычислена, если известны теплоты реакций реагентов (закон Гесса).

Приблизительные значения низшей теплоты сгорания на рабочую массу (Q_n^p , кДж/кг):

Сухое дерево	19 000	Антрацит	23 000
Торф	23 000	Мазут	40 000
Бурый уголь	28 000	Природный газ	50 000
Каменный уголь	35 000		

2.2.3. Выход летучих

При нагреве без доступа кислорода твердого натурального топлива происходят сложные химические процессы, в результате которых некоторая часть горючих соединений становится газообразной. Этот процесс называется газификацией или пиролизом, применим также термин "выход летучих".

Количество и состав летучих зависит от условий нагревания – скорости подъема температуры, состава среды, в которой находится уголь и пр. Но для сравнений топлив между собой экспериментально определяют массовую долю летучих, которые выделяются при температуре 850°C в инертной среде в течение 7 минут.

При нагреве до 120°C из угля выделяется влага и адсорбированные на его поверхности газы (CO_2 , CH_4 , N_2 и др.). Термические превращения начинаются приблизительно при 200°C . Идет выделение органических соединений серы, расщепляются химические связи на концевых участках макромолекул (с молекулярной массой 2000 и более). При 350°C начинается разложение основной органической массы, которое заканчивается при $500 - 550^\circ\text{C}$. Затем, при дальнейшем повышении температуры, выделяются газообразные соединения, такие как CH_4 , NH_3 , CO , N_2 и др.

Часть топлива, которая остается после испарения воды и выхода летучих, называется коксом. Он состоит в основном из углерода с небольшими добав-

ками водорода, кислорода, азота и серы, а также золы, включающей минеральные примеси. Обычно считают, что количество летучих и состав кокса не зависят от условий пиролиза. Кроме того, принимают, что кокс состоит из углерода и золы, причем, масса золы в коксе не изменяется.

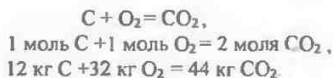
Так как твердые топлива обычно подают в топку в виде пыли, то большое значение имеет распределение частиц по крупности и другие характеристики размола. Для мазута важными характеристиками являются вязкость, температура застывания, для газа – пределы взрывоопасности, токсичность. Все перечисленное имеет отношение к добыче, транспорту, подготовке к сжиганию, надежности эксплуатации, а характеристики размола оказывают непосредственное влияние на полноту сжигания. С этими вопросами нетрудно ознакомиться самостоятельно.

2.3. Продукты сгорания

2.3.1. Количества продуктов сгорания и воздуха для горения

Воздух в топку подают вентилятором, а топочный газ удаляют дымососом. Поэтому прежде всего необходимо знать сколько требуется воздуха и сколько образуется продуктов сгорания.

Способ вычислений указанных величин поясним на примере горения углерода:



На 1 кг C приходится 44/12 кг CO₂. Если y_c^p – доля углерода в рабочей массе топлива, то при сжигании 1 кг топлива образуется CO₂ в количестве $V_{\text{CO}_2} = \frac{44}{12} \cdot \frac{22,4}{44} \cdot y_c^p = 1,867 \cdot y_c^p \text{ нм}^3$ на кг рабочей массы топлива. Здесь 22,4 нм³/кмоль – объем киломоля в нормальных условиях, 44 кг/кмоль – молекулярная масса CO₂.

Аналогичные вычисления можно выполнить для других элементарных составляющих топлива. В результате получатся следующие формулы: для количества продуктов сгорания 1 кг топлива –

$$V_{\Gamma}^0 = 1,867 y_C + 11,2 y_H + 1,244 y_W + 0,7 y_S + 0,8 y_N,$$

и для количества кислорода, расходуемого на окисление –

$$V_{\text{ок}}^0 = 1,867 y_C + 5,6 y_H + 0,7 y_S - 0,7 y_O.$$

Если считать, что воздух состоит только из кислорода и азота (по объему 21% O₂ и остальное N₂), то расчетное количество воздуха

$$V_{\text{в}}^0 = \frac{100}{21} \cdot V_{\text{ок}}^0 = 4,76 \cdot V_{\text{ок}}^0.$$

Так как смесеобразование в топке неидеально, то чтобы обеспечить как можно более полное сжигание, воздух подают с избытком по отношению к расчетному количеству V_B^0 . Избыток воздуха определяется экспериментально и задан формулой $V_B = \alpha V_B^0$.

Запишем теперь конечный результат – формулы для количества воздуха, потребного для сжигания 1 кг топлива, и для количества образующегося при этом топочного газа:

$$V_B = V_{ок}^0 + (\alpha - 1)V_{ок}^0 + 3,76V_{ок}^0; \quad (2.2)$$

$$V_{Г} = V(\alpha - 1)V_{ок}^0 + 3,76V_{ок}^0. \quad (2.3)$$

В этих формулах первые слагаемые справа – стехиометрические количества, которые получаются по расчету в соответствии с химическими уравнениями окисления элементарных составляющих топлива, вторые слагаемые – избыточный, не принявший участия в горении, кислород и третьи – азот в воздухе и в продуктах сгорания.

Для газообразного топлива вместо элементарного состава используют химический состав – объемные доли CH_4 , C_2H_6 и т.д. Все вычисления выполняют из расчета на 1 м^3 топлива (а не на 1 кг).

Две последние формулы получены без учета того, что воздух влажный, и водяные пары воздуха дают дополнительные слагаемые в этих формулах (см. задачу 2.2).

2.3.2. Энтальпия продуктов сгорания и воздуха

Энтальпия продуктов сгорания, образующихся при сжигании 1 кг твердого или жидкого топлива (или 1 м^3 газообразного)

$$H = H_0 + \sum V_k c_{p,k} (T - T_0),$$

V_k – объем k -го компонента смеси, образующегося при сжигании 1 кг (1 м^3) топлива; $c_{p,k}$ – средняя объемная теплоемкость k -го компонента, вычисленная также для нормальных условий, кДж/м^3 ; определяется экспериментально и зависит от температуры; T_0 – произвольное начало отсчета температуры, $H_0 = H(T_0)$,

Так как всегда имеют дело с разностями энтальпий, то величины H_0 и $V_k c_{p,k} T_0$ можно не писать.

$$H = \sum V_k c_{p,k} T.$$

По этой формуле можно вычислить для условий стехиометрического сжигания энтальпию смеси азота воздуха и продуктов окисления С, Н и S, а также энтальпию воздуха. При этом объемы V_k (V_{CO_2} , V_{SO_2} , V_{H_2O} , V_{N_2}) вычисляются так, как это указано для V_{CO_2} . Наконец, энтальпия топочных га-

зов

$$H_{Г} = H_{Г}^0 + (\alpha - 1)H_{В}^0,$$

$V_{\Gamma}^0, V_{\text{В}}^0$ зависят от типа топлива, а H_{Γ}^0 и $H_{\text{В}}^0$ – от типа топлива и температуры. Эти величины можно вычислить один раз и составить таблицы (при ручном счете), а можно воспользоваться простыми алгебраическими формулами и по мере необходимости вычислять их (при использовании ЭВМ).

2.4. Параметры смесей

2.4.1. Концентрации компонентов смеси

Кроме количеств газовых компонентов, образующихся при сгорании 1 кг топлива, нужно знать их концентрации. Концентрация – это количество (молекул, молей, граммов) в единице объема.

Молекулярная, молярная и массовая концентрации k -го компонента смеси – это соответственно число молекул, число молей и количество массы k -го вещества в единице объема смеси:

$$n_k = \frac{N_k}{V}, c_k = \frac{\nu_k}{V}, \rho_k = \frac{N_k m_k}{V}. \quad (2.4)$$

Здесь m_k – масса молекулы k -го компонента, которая связана с молекулярной массой и числом Авогадро известным соотношением: $m_k = M_k / N_A$. Так как $N_k = N_A \nu_k$, то легко установить связь между концентрациями:

$$\rho_k = M_k c_k = \frac{M_k n_k}{N_A}. \quad (2.5)$$

Употребительны также относительная молярная и относительная массовая концентрации:

$$X_k = c_k / c, \quad Y_k = \rho_k / \rho. \quad (2.6)$$

В этих формулах $c = \sum_i c_i$, $\rho = \sum_i \rho_i$, и суммирование распространяется на все компоненты смеси; c и ρ являются молярной концентрацией и плотностью смеси в целом.

2.4.2. Энтальпия смеси

Энтальпия газовой смеси вычисляется по формуле

$$h = \sum_i h_i Y_i, \quad (2.7)$$

причем

$$h_k = h_k^0 + \int_{T^0}^T c_p(T) dt. \quad (2.8)$$

Это следует из определения теплоемкости при постоянном давлении,

$$c_{p,k} = \left(\frac{\partial h_k}{\partial T} \right)_p,$$

где T^0 – произвольное начало отсчёта температуры; $h_k^0 = h_k(T^0)$. Энтальпия определена с точностью до произвольной постоянной, но это неважно, так как всегда имеют дело с разностями энтальпий, а не с самими энтальпиями.

2.4.3. Уравнение состояния смеси

Из термодинамики известно, что из трех параметров однокомпонентного газа (давления p , плотности ρ и температуры T) достаточно знать любые два, третий определяется через два других с помощью уравнения состояния.

В теории горения все компоненты газовых смесей допустимо считать идеальными газами. Как известно, в идеальном газе отсутствуют взаимные притяжения между молекулами, и объем молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом, занятым газом. Уравнение состояния k -го газа устанавливает связь между парциальным давлением p_k , температурой T и концентрацией n_k :

$$p_k = n_k k T.$$

Здесь k – постоянная Больцмана ($k = 1,37 \cdot 10^{-23}$ Дж/град). Так как $c_k = n_k / N_A$, то

$$p_k = c_k R T = \frac{p_k}{M_k} R T,$$

$R = N_A \cdot k = 8,31$ Дж/(моль·град) – универсальная газовая постоянная.

Для идеальных газов справедлив закон Дальтона: давление смеси равно сумме парциальных давлений ее компонентов:

$$p = \sum_i p_i = \sum_i \left(\frac{p_i}{\rho} \frac{1}{M_i} \right) \rho R T = \sum_i \frac{Y_i}{M_i} \rho R T.$$

Обозначив

$$\sum_i \frac{Y_i}{M_i} = \frac{1}{M},$$

запишем

$$p = \frac{R}{M} \rho T.$$

Величину M естественно назвать молекулярной массой смеси, при этом уравнение состояния смеси по форме такое же как для отдельного идеального газа.

Мы рассмотрели основные характеристики топлив и некоторые балансовые соотношения для продуктов реакций, определили концентрации и установили связь между p , ρ и T . Ни слова не было сказано о химических и физических процессах. В следующих главах приступим к их изучению, а в этой – обсудим некоторые вопросы термодинамики химических реакций.

2.5. Алгебра химических реакций

В общем виде уравнения химических реакций можно записать так :

$$\sum_{j=1}^J a'_{rj} P_j = \sum_{j=1}^J a''_{rj} P_j, \quad r = 1, 2, \dots, R.$$

Здесь и далее j – номер реагента, r – номер реакции, a'_{rj} – стехиометрический коэффициент j -го реагента в r -й прямой реакции (прямой считается реакция, идущая слева направо), a''_{rj} – то же для обратной реакции, P_j – химический символ j -го реагента. И слева и справа от знака равенства записаны все реагенты, исходные и конечные, так что $a'_{rj} = 0$ для продуктов и $a''_{rj} = 0$ для исходных реагентов прямой реакции. Обозначив

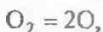
$$a_{rj} = a''_{rj} - a'_{rj},$$

перепишем уравнения реакций в матричной форме:

$$\mathbf{AP} = 0,$$

где \mathbf{A} – стехиометрическая матрица типа $R \times J$ с элементами a_{rj} ; \mathbf{P} – вектор-столбец с компонентами P_j .

В качестве примера запишем следующие уравнения:



Стехиометрическая матрица \mathbf{A} для этих уравнений:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 2 & 0 \end{bmatrix}.$$

Здесь столбцам соответствуют реагенты: H_2O , O_2 , H_2 , O , H , OH .

С формальной точки зрения любая линейная комбинация химических уравнений является химическим уравнением. Фактически всегда имеют дело с конечным числом реакций и реагентов. В частности, это обусловлено правилами валентности. Совокупность реакций конкретного химического процесса называется химическим механизмом. Установление механизма, например горения метана, – одна из основных задач химической кинетики.

Среди реакций могут быть линейно зависимые, в обычном смысле слов, принятом в линейной алгебре. В приведенном примере в качестве линейно независимых можно взять реакции 2 – 5, а первая реакция, соответствующая первой строке a_j матрицы A , является линейной комбинацией других реакций, так как для сток матрицы справедливо соотношение: $a_1 = a_2 - a_4 + a_5$.

Все реакции можно представить как линейные комбинации реакций диссоциации веществ на атомы*. Например, реакция r : $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ является комбинацией реакций – r_1 : $H_2 = 2H$, r_2 : $O_2 = 2O$, r_3 : $H_2O = 2H + O$, а именно, $r = r_1 + r_2 - 2r_3$. Реакции диссоциации, очевидно, линейно независимы. Из этого заключаем, что число линейно независимых реакций равно числу реагентов (не атомов).

Обозначим посредством $d_r N_j$ изменение числа молекул j -го реагента в ходе r -й реакции за промежуток времени dt . Если нет обмена массой с окружающей средой, то имеют места равенства:

$$\frac{d_r N_1}{a_{r1}} = \frac{d_r N_2}{a_{r2}} = \dots = \frac{d_r N_J}{a_{rJ}} = d\xi_r.$$

Это – известный в химии закон кратных отношений: изменения количеств реагирующих веществ пропорциональны их стехиометрическим коэффициентам, что является просто выражением факта сохранения атомов при химических превращениях. Величина ξ_r – одна для всех реагентов, она называется координатой r -й реакции. Если объем $V = \text{const}$, то из записанных равенств следует:

$$\frac{d_r c_j}{a_{rj}} = dy_r.$$

Величину $y_r = \xi_r / (VN_A)$ также будем называть координатой r -й реакции.

Изменение концентрации j -го реагента во всех реакциях за промежуток времени dt , очевидно, равно

$$dc_j = \sum_r d_r c_j = \sum_r a_{rj} dy_r = (a^j, dy),$$

где (a^j, dy) – скалярное произведение вектора-столбца a^j матрицы A и вектора $(dy_1, dy_2, \dots, dy_R)$. Положив $c_j(t)|_{t=0} = c_j^0$, $y_r(t)|_{t=0} = 0$, получим:

$$c_j(t) = c_j^0 + (a^j, y), \quad (2.9)$$

$$\frac{dc_j}{dt} = (a^j, w), \quad j = 1, 2, \dots, J. \quad (2.10)$$

* Использование понятий линейной алгебры в химии как раз и основано на том, что совокупность реакций образует линейное пространство. Над элементами этого пространства можно выполнять алгебраические операции, что позволяет использовать современную вычислительную технику и вычислительные методы.

Здесь определена новая величина – вектор $w = dy/dt$, r -я компонента которого

$$w_r = \frac{dy_r}{dt} = \frac{1}{a_{rj}} \frac{d_r c_j}{dt} \quad (2.11)$$

и не зависит от j ; w_r называется скоростью r -й реакции.

Скорость химической реакции зависит от температуры и концентраций реагирующих веществ (см. параграф 3.1). Система уравнений (2.10) является нелинейной: компоненты вектора w – нелинейные функции концентраций и температуры.

Кроме закона кратных отношений можно записать другую форму закона сохранения атомов:

$$\sum_j b_{ij} c_j = \sum_j b_{ij} c_j^0, i = 1, 2, \dots, I,$$

или

$$Bc = Bc^0. \quad (2.12)$$

B – атомная матрица типа $I \times J$ с элементами b_{ij} ; b_{ij} – число i -х атомов (атомов i -го типа) в j -м веществе; I – общее число разных атомов; $c = (c_1, c_2, \dots, c_J)$ – вектор, j -я компонента которого равна концентрации j -го реагента.

Перепишем (2.9) в форме:

$$c = c^0 + A^T y.$$

(Индекс "Т" – транспонирование.) Умножим это равенство слева на B и учтем (2.12),

$$Bc = Bc^0 + BA^T y; BA^T y = 0.$$

Так как здесь y – произвольный вектор, то должно быть

$$BA^T = AB^T = 0, \quad (2.13)$$

т.е. строки матриц A и B взаимно ортогональны.

Для рассмотренного выше примера атомная матрица B имеет вид:

	H ₂ O	O ₂	H ₂	O	H	OH
1	1	2	0	1	0	1
2	2	0	2	0	1	1

(Атом O – $i = 1$, атом H – $i = 2$.)

2.6. Химическое равновесие

Обычно считают, что при горении органических топлив образуется газовая смесь, в которой имеются только конечные продукты окисления топлива кислородом воздуха (H₂O, CO₂, SO₂). Исходных реагентов остаётся и промежуточных продуктов образуется так мало, что ими можно пренебречь. Но среди продуктов сгорания имеются вредные вещества, их мало по сравнению с основными продуктами сгорания, но это – вредные вещества. При современных масштабах промышленной деятельности количество выбросов вред-

ных веществ в атмосферу приносит большой вред живым организмам. Наряду с расчётом кинетических закономерностей, развивающихся во времени, необходим и расчёт равновесного состава*. Дело в том, что основные реакции горения углеводородных топлив являются быстрыми по сравнению с реакциями образования вредных веществ. Поэтому можно считать, что сначала устанавливается равновесный состав продуктов сгорания и повышается температура, а затем протекают более медленные реакции образования вредных веществ. Кроме того, равновесный состав необходим для оценки предельных значений концентраций реагентов. Наконец, зная равновесные концентрации, можно упростить уравнения химической кинетики.

Второй закон термодинамики: для функции состояния S (энтропии) справедливо неравенство $dS \geq \delta Q/T$. Следуя Клаузиусу, введём неотрицательную величину dQ' и запишем

$$dS - \delta Q/T = \delta Q'/T \geq 0,$$

где dQ – тепло из внешней среды; dQ' возникает вследствие необратимых процессов в самой системе. Знак равенства относится к реальному обратимому процессу или к случаю равновесия.

Выполним анализ причин возрастания энтропии.** Если единственной причиной необратимости являются химические реакции, то Q' должно зависеть от координат реакций, $Q' = Q'(y_1, y_2, \dots, y_n)$. Разложим эту функцию в ряд Тейлора, отбросим все члены разложения порядка малости выше первого и объединим первый и второй законы в одно выражение

$$dU = -pdV + TdS - \sum_r E_r dy_r,$$

$E_r = \partial Q_r / \partial y_r$, химическое сродство r -й реакции. В частности, при постоянных V и S

$$dU|_{V,S} = -\sum_r E_r dy_r \leq 0.$$

Это – условие химического равновесия при $V, S = \text{const}$.

Внутренняя энергия U называется термодинамическим потенциалом, сопряжённым с параметрами V и S . Термодинамическое равновесие достигается при минимуме термодинамического потенциала U .

Часто оказывается неудобным пользоваться параметрами V и S , непосредственно измерима температура, а не энтропия. Если использовать вместо V и S другие термодинамические пары, то можно получить

* Следует различать равновесие и стационарное состояние. Например, металлический стержень, на концах которого поддерживается разная температура, находится в стационарном состоянии: температура в любом месте стержня не меняется. Если стержень изолировать от внешней среды, то постепенно температура выровняется и наступит равновесное состояние. В общем случае стационарное состояние определяется внешними условиями, а равновесие – внутренними причинами. Условия равновесия должны быть сформулированы с помощью функций состояния.

** Пригожин И., Дэфей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1966.

$$dU|_{V,S} = dF|_{V,T} = dH|_{p,S} = dG|_{p,T} = -\sum_r E_r dy_r < 0,$$

причём равенство достигается при равновесии. $H = U + pV$ – энтальпия, $F = U - TS$ – энергия Гельмгольца, $G = H - TS$ – энергия Гиббса. Итак, условие равновесия одинаково для всех процессов (изотермических, изобарических и пр.).

Можно не только термодинамические параметры V и S заменять другой термодинамической парой, но и координаты $y_r, r=1, 2, \dots, R$, тоже можно заменять на количества молей реагентов в единице объёма, т.е. на концентрации $c_j, j=1, 2, \dots, J$. При таком подходе концентрации c_j являются обобщёнными (химическими) координатами. Им соответствуют обобщённые силы μ_j , называемые химическими потенциалами. И условия равновесия принимают следующий вид:

$$\sum \mu_j dc_j = 0.$$

Химический потенциал, как энтропию, непосредственно измерить нельзя, но его можно вычислить через другие величины. Известно, что

$$\mu_j = \chi_j(T) + RT \cdot \ln(x_j p), \quad x_j = c_j / \sum c_k,$$

где χ_j – химическая константа j -го газа, являющаяся функцией температуры и независимая от количества газа и давления. Она учитывает, в частности, энергию связей атомов в молекуле и может быть определена из статистических закономерностей. При термодинамических расчётах $\chi_j(T)$ – известная функция.

Пусть идеальная газовая смесь, состав которой при некоторой температуре T_0 известен, занимает объём V и не обменивается массой с окружающей средой. При изменении температуры от T_0 до T будут протекать химические реакции, установится новый равновесный состав, соответствующий новой температуре, которая предполагается известной. Задача заключается в расчёте равновесного состава.

Для определённости выбираем в качестве основы расчёта энергию Гельмгольца и записываем условие равновесия:

$$dF|_{V,T} = \sum \mu_j dc_j = 0.$$

Подставим сюда выражение для химического потенциала и воспользуемся тем, что в силу (2.9) $dc_j = (a_j, dy)$. После преобразований можно получить

$$\frac{\partial F}{\partial y} = RT \left(-\ln K_r^x + \ln \prod x_j^{a_{rj}} \right) = 0, \quad r=1, 2, \dots, R. \quad (2.14)$$

Обозначение:

$$\ln K_r^x = -\frac{1}{RT} \sum_j a_{rj} \chi_j(T) - \sum_j a_{rj} \cdot \ln p. \quad (2.15)$$

Здесь K_r^x – константа равновесия по относительным мольным долям.

Итак, условия равновесия можно записать в виде:

$$K_r^x = \prod_j x_j^{a_{rj}} = \frac{\prod_j x_j^{a'_{rj}}}{\prod_j x_j^{a''_{rj}}}. \quad (2.16)$$

Кроме K_r^x можно использовать константы равновесия по парциальным давлениям и по мольным концентрациям:

$$K_r^p = \prod_j p_j^{a_{rj}} = \frac{\prod_j p_j^{a'_{rj}}}{\prod_j p_j^{a''_{rj}}}, \quad K_r^c = \prod_j c_j^{a_{rj}} = \frac{\prod_j c_j^{a'_{rj}}}{\prod_j c_j^{a''_{rj}}}.$$

Нетрудно установить связь между ними,

$$K_r^x = p^{-\sum_j a_{rj}} \cdot K_r^p, \quad K_r^c = (RT)^{-\sum_j a_{rj}} \cdot K_r^p. \quad (2.17)$$

Заметим, что K_r^p зависит только от температуры и, конечно, от самой реакции.

Предположим, что химические уравнения, которым отвечает стехиометрическая матрица с элементами a_{rj} , линейно независимы. Тогда линейным преобразованием система химических уравнений может быть сведена к уравнениям диссоциации веществ на атомы, при этом в правой части (2.14) окажутся логарифмы констант диссоциации. При расчётах равновесия нужно брать реакции диссоциации; для них имеются справочные данные, получаемые специальными методами.* Состояние равновесия единственно и не зависит от пути приближения к нему.

Последнее утверждение полезно подтвердить и формальными выкладками. Для функции $f(y) = F(y) / (RT)$ можно найти

$$h_{rk} = \frac{\partial^2 f}{\partial y_r \partial y_k} = \sum \frac{a_{rj} a_{kj}}{c_j}.$$

Квадратичная форма функции f

$$\Phi = \sum_r \sum_j h_{rk} y_r y_k = \sum_j \frac{1}{c_j} \sum_r \sum_k (a_{rj}, y_r) \cdot (a_{kj}, y_k).$$

* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1962. Т. 2.

Используя очевидное тождество

$$\sum_r \sum_k \alpha_r \alpha_k = \left(\sum_m \alpha_m \right)^2, \quad r, k, m = 1, 2, \dots,$$

запишем

$$\Phi = \sum_j \frac{1}{c_j} \left(\sum_m a_{mj} y_m \right)^2 > 0,$$

если все $c_j > 0$. Квадратичная форма Φ функции F (она отличается от f постоянным множителем) положительно определена, поэтому F – строго выпуклая функция и достигает минимума в единственной точке. Условие (2.16) определяет единственное состояние равновесия.

Можно было бы показать, что матрица вторых производных функции F плохо обусловлена, если концентрации реагентов отличаются на несколько порядков друг от друга (хотя и положительно определена). Но как раз такое отличие и характерно: промежуточные активные реагенты, а также различные вредные вещества присутствуют в продуктах сгорания в очень низких концентрациях по сравнению с основными продуктами сгорания. Расчёт равновесного состава по этой причине является очень трудной задачей.

Расчёт равновесия проводится при $T = \text{const}$. Но в ходе реакций горения внутренняя химическая энергия уменьшается и в адиабатических условиях тепловая энергия возрастает, что приводит к увеличению температуры. Температура, которая соответствует равновесному составу, достигаемому в закрытой газовой смеси, называется адиабатической. Она зависит от давления, начальной температуры и начального состава.

В общих чертах расчёт адиабатической температуры и равновесного состава должен проходить следующим образом. В первом приближении увеличение температуры по отношению к начальной нужно оценить, например, по тепловому эффекту реакций горения, при которых образуются только конечные продукты, т.е. без учёта обратных эндотермических реакций и реакций диссоциации. При температуре, найденной в первом приближении, рассчитывают равновесный состав, а по нему определяют температуру во втором приближении, исходя из условия сохранения полной энтальпии смеси (при $p = \text{const}$) или полной внутренней энергии (при $V = \text{const}$). И далее – обычный итерационный процесс.

Задача 2.1. Вывести формулы пересчета элементарного состава с одной массы на другую.

Решение. Оставим нумерацию элементарных составляющих такой же как в п. 2.2.1. Обозначим массу i -й составляющей через m_i , а общую массу через M^P , M^c и M^r – на рабочий сухой и горючий составы.

Очевидно,

$$m_1 + m_2 + \dots + m_7 = M^P. \quad (a)$$

По определению

$$\frac{m_i}{M^p} = y_i^p$$

– относительная массовая концентрация i -й составляющей на рабочую массу,

$$\frac{m_i}{(M^p - m_7)} = y_i^c$$

– то же на сухую массу.

Из (а) следует

$$\frac{m_1}{M^p - m_7} + \frac{m_2}{M^p - m_7} + \dots + \frac{m_6}{M^p - m_7} = 1,$$

так как сумма первых шести составляющих есть сухая масса. После деления числителя и знаменателя каждой дроби на M^p получим

$$y_i^c = \frac{y_i^p}{1 - y_7^p}. \quad (b)$$

Равенство (а) можно записать иначе:

$$m_1 + m_2 + \dots + m_6 = M^p - m_7 = M^c,$$

или

$$m_1 + m_2 + \dots + m_7 = M^c + m_7.$$

Выполнив действия, аналогичные предыдущим, найдем

$$y_i^p = \frac{y_i^c}{1 + y_7^c}. \quad (c)$$

Формулы (b) и (c) дают возможность вычислять y_i^c по известным y_i^p и наоборот y_i^p по y_i^c . Аналогично получаются и другие формулы. Запишем результат в виде таблицы коэффициентов k^{nm} в формуле

$$y_i^n = k^{nm} \cdot y_i^m,$$

где индексы n и m принимают значения p, c, g .

Итак, решение задачи – таблица коэффициентов k^{nm} пересчета исходного состава "m" на состав "n".

Исходный состав m	Искомый состав n		
	рабочий	сухой	горючий
Рабочий	1	$(1 - y_7^p)^{-1}$	$(1 - y_6^p - y_7^p)^{-1}$
Сухой	$(1 + y_7^c)^{-1}$	1	$(1 - y_6^c)^{-1}$
Горючий	$(1 + y_6^p + y_7^p)^{-1}$	$(1 + y_6^c)^{-1}$	1

Задача 2.2. Какие изменения необходимо внести в формулы (1.2) и (1.3), если учитывать влажность атмосферного воздуха?

Решение. Пусть известна влажность воздуха d – количество водяных паров, приходящихся на единицу объема сухого воздуха, кг/м³. По-прежнему считаем, что в сухом воздухе 21% по объему – кислород, остальное – азот. Исходя из этого найдем относительные объемные концентрации водяных паров x_w , кислорода x_{O_2} и азота x_{N_2} . Количество влажного воздуха, необходимого для сжигания 1 кг топлива,

$$(V_v^0)_{\text{влажн}} = V_{\text{ок}}^0 \left(1 + \frac{x_w}{x_{\text{O}_2}} + \frac{x_{\text{N}_2}}{x_{\text{O}_2}} \right) = V_{\text{ок}}^0 \left(4,76 + \frac{22,4}{0,21} \cdot \frac{d}{18} \right),$$

где 18 кг/кмоль – молекулярная масса воды. Видно, что в формулах (2.2) и (2.3) надо просто добавить слагаемое $\alpha V_{\text{ок}}^0 \cdot 5,93 d$.

Число $5,93 d$ – доля объема топочных газов по отношению к объему кислорода, которая обусловлена влажностью воздуха. По отношению к объему воздуха это составит $5,93 \cdot 0,21 d$. При обычно принимаемой в расчетах влажности $d = 10 \text{ г/м}^3$ получится доля объема воздуха, приходящаяся на его водяные пары, равная 0,0124. В нормативном методе расчета паровых котлов вместо этого числа ошибочно указано другое:

$$0,0161 = 0,0124 \cdot 1,293 = 0,0124 \rho_{\text{вод}}$$

Задача 2.3. Получить формулы для вычислений относительных массовых концентраций, если известны относительные объемные концентрации, и наоборот.

Решение.

$$Y_i = \frac{p_i}{p} = \frac{M_i c_i}{\sum_k M_k c_k} = \frac{M_i \cdot \frac{c_i}{c}}{\sum_k M_k \cdot \frac{c_k}{c}} = \frac{M_i x_i}{\sum_k M_k x_k};$$

$$x_i = \frac{c_i}{c} = \frac{\frac{p_i}{M_i}}{\sum_k \frac{p_k}{M_k}} = \frac{\frac{p_i}{M_i}}{\sum_k \frac{p_i}{\rho M_k}} = \frac{Y_i}{\sum_k \frac{Y_k}{M_k}}$$

Величину

$$M = \sum_k M_k x_k = \left(\sum_k \frac{Y_k}{M_k} \right)^{-1}$$

естественно назвать молекулярной массой смеси. Тогда

$$M_i x_i = M Y_i.$$

Задача 2.4. Запишите стехиометрическую матрицу следующей системы химических уравнений:

1. $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
2. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{OH}$
4. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

5. $\text{OH} + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$
6. $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{O}$
7. $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2$
8. $\text{O} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{H}$
9. $\text{HO}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$

Запишите атомную матрицу для реагентов этих реакций.

Решение. Строка стехиометрической матрицы соответствует номеру реакции, столбец – номеру реагента. Нумерация реакций и реагентов произвольна:

Реакция	CO	O ₂	H ₂ O	H ₂	CO ₂	H ₂ O ₂	HO ₂	OH	O	H
1	-1	0	-1	1	1	0	0	0	0	0
2	0	-1	0	-1	0	1	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	-1	0	2	0	0
4	-1	0	1	0	1	-1	0	0	0	0
5	-1	0	0	0	1	0	0	-1	0	1
6	0	-1	0	0	0	0	0	1	1	-1
7	0	-1	0	0	0	0	1	0	0	-1
8	0	0	0	-1	0	0	0	1	-1	1
9	-1	0	0	0	1	0	-1	1	0	0

Элемент матрицы – это коэффициент в химическом уравнении, со знаком "плюс" для реагентов в правой части уравнения и со знаком "минус" в противоположном случае. Транспонированная атомная матрица:

	CO ₂	O ₂	H ₂ O	H ₂	CO ₂	H ₂ O ₂	O ₂	OH	O	H
C	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
O	1	2	1	0	2	2	2	1	1	0
H	0	0	2	2	0	2	1	1	0	1

Контрольные вопросы

1. Органические топлива аккумулировали химическую энергию, которая при сжигании превращается в тепловую энергию. А каково происхождение химической энергии топлива?
2. Почему теплота сгорания антрацита ниже теплоты сгорания каменного угля, хотя антрацит геологически старше каменного угля и у него содержание углерода выше?
3. Почему теплоту сгорания нельзя вычислить, ее приходится определять экспериментально?
4. Зачем нужен элементарный состав топлива?
5. Каков состав топлива, поступающего на электростанцию (рабочий, сухой, горючий)?
6. Что такое низшая теплота сгорания на рабочую массу?
7. Почему количество продуктов сгорания, образующихся из 1 кг твердого топлива, измеряют в нормальных кубометрах на кг топлива, а не в кг на кг топлива?
8. Зачем нужны величины V_{Γ}^0 , $V_{\text{В}}^0$, H_{Γ}^0 , $H_{\text{В}}^0$?
9. Какие концентрации вам известны?
10. Как вычислить молекулярную массу смеси?
11. Используя уравнение состояния смеси, получите формулы (2.17).

3. КИНЕТИКА ГОРЕНИЯ

Химическая кинетика изучает закономерности развития химических реакций. До недавнего времени детальное исследование кинетики горения не принадлежало к числу доминирующих направлений в науке о горении. Но в настоящее время ситуация меняется, так как сокращение выбросов вредных веществ, образующихся при горении, и повышение экономичности топочных камер не могут быть достигнуты без обстоятельного изучения химии горения.

3.1. Основы химической кинетики

3.1.1. Закон действующих масс

Закон действующих масс устанавливает зависимость скорости реакции от концентраций реагентов:

$$w_r = w_r' - w_r'' = k_r' \prod_j c_j^{a_{rj}'} - k_r'' \prod_j c_j^{a_{rj}''}. \quad (3.1)$$

Скорости прямой w_r' и обратной w_r'' реакций пропорциональны произведениям концентраций реагентов, вступающих в реакцию, возведенных в целочисленные степени, причем показатели степеней равны стехиометрическим коэффициентам.

Коэффициенты пропорциональности k_r' и k_r'' называют константами скоростей, в том смысле, что они не зависят от концентраций.

Если концентрации выражать в моль/см³, то k_r' должна иметь размерность

$$c^{-1} \left(\frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right)^{\sum_j a_{rj}' - 1}.$$

(Для k_r'' – аналогично). Константа скорости – это скорость, которая была бы, если бы концентрации всех реагентов были равны единице (удельная скорость – более подходящее название.)

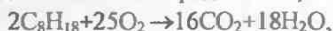
Скорость реакции пропорциональна числу столкновений молекул-реагентов в единицу времени, а число столкновений, в свою очередь, пропорционально произведению концентраций. Таково элементарное обоснование закона действующих масс. По мере расходования исходных реагентов скорость прямой реакции должна уменьшаться, а скорость обратной – увеличиваться. Наступит момент, когда $w_r = 0$. Это – равновесие, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, но они не равны нулю. При равновесии

$$\frac{k_r'}{k_r''} = \frac{\prod_j c_j^{a_j'}}{\prod_j c_j^{a_j''}} = \prod_j c_j^{a_j} = K_r^c,$$

где K_r^c – константа равновесия r -й реакции по концентрациям.

Для реакции: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ – закон действующих масс формально дает $w = k c_{\text{H}_2}^2 c_{\text{O}_2}$. Оказывается, что эта формула неверна. Скорость горения водорода в действительности увеличивается в начальной стадии процесса, а в соответствии с формулой она должна монотонно уменьшаться по мере расходования реагентов. Дело в том, что горение водорода протекает не так, как это записано здесь, а иначе – процесс включает в себя отдельные элементарные реакции с образованием промежуточных продуктов, которых нет в начале и в конце процесса. Закон действующих масс справедлив для каждой из упомянутых элементарных реакций, но не справедлив для реакции, которая отражает лишь конечный итог, но игнорирует детали.

Органические топлива, в особенности уголь, являются гораздо более сложными, чем водород. Невозможно представить, к примеру, реакцию



в которой две молекулы октана должны встретиться сразу с двадцатью пятью молекулами кислорода, а затем должна произойти перестройка химических связей и образоваться тридцать четыре новых молекул. С позиции теории вероятности такое событие является невозможным с огромной степенью достоверности. Эта реакция, так же как многие другие, протекает по стадиям, поэтапно, и на каждом этапе совершается относительно небольшая перестройка химических связей.

Совокупность всех стадий, через которые совершаются химические превращения начальных веществ в конечные продукты, называется химическим механизмом.

В химической кинетике имеются две основные проблемы: установить химический механизм конкретного химического процесса и определить удельные скорости элементарных химических реакций.

3.1.2. Закон Аррениуса

Обсудим сначала вторую проблему. Константа скорости элементарной реакции зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$k(T) = A e^{-E/(RT)}, \quad (3.2)$$

где E – энергия активации, Дж/моль; A – частотный фактор (размерность A совпадает с размерностью k).

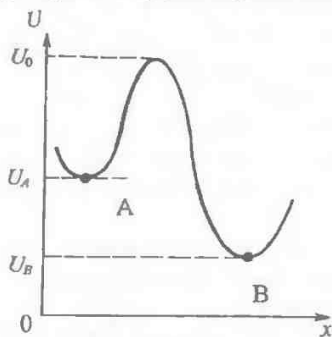
Для величины A известна эмпирическая формула: $A = B T^\alpha$, B и α – постоянные, различные для разных реакций.

Определение E , B и α , т.е. установление конкретной зависимости константы скорости реакций от температуры – вторая задача химической кинетики.

Изложим кратко и упрощенно обоснования закона Аррениуса.

Чтобы произошел один элементарный акт химической реакции, необходимо столкновение молекул, точнее, взаимодействие на близком расстоянии. При этом происходит перегруппировка атомов между молекулами-реагентами. В кинетической теории показывается, что число столкновений пропорционально $T^{1/2}$. Это число огромно, но не всякое столкновение приводит к реакции.

Для простоты будем говорить о бимолекулярной реакции, когда один атом от молекулы



А переходит к молекуле В. Энергия ядра атома при химических реакциях не меняется, изменяется лишь энергия взаимодействия атома со всеми другими атомами. Последняя характеризуется координатами всех атомов взаимодействующих молекул. Процесс перехода атома от А к В описывается квантово-механическими закономерностями. Условно зависимость энергии атома, переходящего от А к В, можно изобразить в виде кривой как на рис. 3.1. В качестве абсциссы указана "координата реакции" x , хотя надо бы говорить о поверхности энергии в многомерном пространстве, число измерений пространства определяется числом ато-

мов в молекулах-реагентах. Для нас важно, что зависимость энергии атома от координаты имеет два локальных минимума (и максимум между ними). Ордината точки А – энергия атома в молекуле А. Состояние в точке А устойчиво по отношению к бесконечно малым внешним воздействиям; в противном случае, существование вещества А было бы вообще невозможно. Ордината точки В – энергия атома в молекуле В. Состояние в точке В также устойчиво в малом.

Чтобы реакция произошла, т.е. чтобы осуществился переход атома от молекулы А к молекуле В, нужно при столкновении молекул передать атому энергию, большую, чем $U_0 - U_A$: атом должен преодолевать потенциальный барьер. Энергию $U_0 - U_A$ обычно относят к одному молю вещества, $(U_0 - U_A)N_A = E$. Энергия E и есть энергия активации для реакции $A+B \rightarrow C+D$. Экспоненциальный множитель в законе Аррениуса, называемый активационным множителем, указывает долю столкновений, при которых может произойти реакция, от общего числа всех столкновений.

После совершения реакции энергия атома равна U_B . Величина $(U_A - U_B)N_A$ – теплота реакции из расчета на один моль вещества. На рис. 3.1 переход от А к В – экзотермическая реакция. Когда выделяется достаточно много тепла, молекулы будут обладать большей кинетической энергией, чем до реакции. Возможна обратная реакция, когда атом преодолевает потенциальный барьер $U_0 - U_B$, более высокий, чем в прямой реакции. В обратной реакции тепло будет поглощаться, причем в том же количестве, в котором оно выделилось в прямой реакции.

Итак, число столкновений молекул-реагентов пропорционально $T^{1/2}$, часть столкновений, равная $\exp(-E/(RT))$, может привести к реакции, но она может и не состояться. Дело в том, что при столкновении молекул помимо изменения взаимного расположения ядер

атомов происходит деформация электронных оболочек. В волновых уравнениях квантовой механики нужно учитывать не только изменения координат ядер, но и координат электронов. Поэтому частотный фактор A в формуле (3.2), учитывающий число столкновений, пропорционален не $T^{1/2}$, а T^α , $0,5 \leq \alpha \leq 1,5$. Коэффициент B , так называемый стерический фактор, учитывает ориентацию молекул при столкновении. Понятно, что расчет B , α и E очень сложен, в настоящее время вычисления выполнены лишь для некоторых сравнительно простых частных случаев. В общем случае коэффициенты в формуле (3.2) определяются экспериментально.

Но в экспериментальных условиях все реакции горения совершаются одновременно, и невозможно выделить одну, независимую от остальных. Отличия в экспериментальных данных по константам скоростей достигают порядка и даже больше. Это нужно иметь в виду при оценке результатов расчетов.

Для простоты положим $A = \text{const}$. Обозначим $kA = y$, $RT/E = \theta$. И запишем (3.2) в форме

$$y = e^{-1/\theta}$$

Эта функция изображена на рис.3.2 Она монотонно возрастает от нуля до единицы, имеет точку перегиба, абсцисса которой равна $1/2$. При $\theta < 1/2$ функция $y(\theta)$ выпукла вниз. При характерных для реакций горения значениях энергии активации (40 – 200 кДж/моль) точке перегиба соответствует температура 2400 – 12000 К.

В общем случае зависимость Аррениуса (3.2) сильно нелинейна, и в этом заложена одна из главных трудностей математической теории горения.

Из формулы (3.2) следует:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

т.е. с увеличением температуры относительное увеличение удельной скорости становится меньше. Для двух близких значений T_1 и $T_2 = T_1 + \Delta T$ с учетом последней формулы можно найти:

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left(\frac{E}{RT_1^2} \Delta T\right),$$

где $k_2 = k(T_2)$ и $k_1 = k(T_1)$. По этой формуле при $E=100$ кДж/моль и $\Delta T=10$ К получаются следующие данные:

$T_1, ^\circ\text{C}$	0	500	1500	2000	2500
k_2/k_1	5,026	1,223	1,039	1,024	1,015

Распространено мнение, что скорость реакций горения при увеличении температуры на 10 градусов увеличивается примерно в 2 раза. Это неверно.

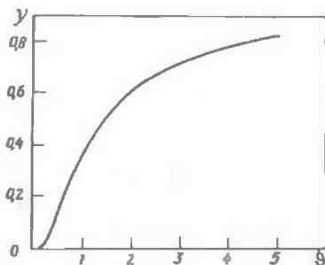


Рис. 3.2

3.1.3. Метод квазистационарных концентраций

Рассмотрим реакцию $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$, состоящую из двух последовательных стадий превращений некоторых химических веществ: из молекулы A_1 получается молекула A_2 , а из A_2 — A_3 . Это самая простая реакция из всех возможных сложных реакций, состоящих из многих стадий, в которых участвует много реагентов. На этом простом примере поясним один распространенный прием, используемый в химической кинетике.

Уравнения химической кинетики:

$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1c_1, \quad \frac{dc_2}{dt} = k_1c_1 - k_2c_2, \quad \frac{dc_3}{dt} = k_2c_2. \quad (3.3)$$

Начальные условия возьмем в виде: $t = 0, c_1 = c_1^0, c_2 = c_3 = 0$.

Химическое строение реагентов не указано, поэтому уравнениями баланса атомов воспользоваться нельзя. Тем не менее один первый интеграл этой системы очевиден: $c_1 + c_2 + c_3 = c_1^0$. Но не обязательно его использовать, уравнения просты и их легко решить последовательно, одно за другим. С учетом начальных условий получится:

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_1}{c_1^0} &= x = e^{-k_1t}, \\ \frac{c_2}{c_1^0} &= y = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}), \\ \frac{c_3}{c_1^0} &= z = 1 - x - y. \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

В процессах горения промежуточные продукты реакций — это, как было отмечено, радикалы или свободные атомы. Они очень активны, реагируют с большой скоростью. Поэтому практический интерес представляет случай, когда $k_2 \gg k_1$. На рис. 3.3 представлены зависимости x, y, z от t при $k_1 = 10$ и трех значениях $k_2 = 1, 10, 100$ (здесь размерность скоростей реакций — $1/c$).

Из второй формулы (3.4) можно найти, что

$$\left. \frac{dy}{dt} \right|_{t=0} = k_1, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{dy}{dt} \right) = 0.$$

Функция $y(t)$ всюду положительна, достигает максимума при $t = (k_2 - k_1)^{-1} \ln(k_2/k_1)$, и он равен

$$\left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2/k_1 - 1}.$$

* Первый интеграл системы дифференциальных уравнений — конечное, недифференциальное соотношение между искомыми функциями.

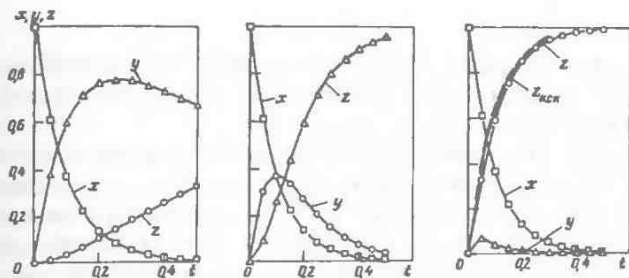


Рис. 3.3

Все это дает основание считать $dy/dt \approx 0$, и второе дифференциальное уравнение системы (3.3) можно заменить алгебраическим:

$$k_1 c_1 - k_2 c_2 = 0. \quad (3.5)$$

Вместо системы трех дифференциальных уравнений имеем теперь одно уравнение,

$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1 c_1,$$

с начальным условием: $t = 0, c_1 = c_1^0$. И далее с учетом (3.5) запишем:

$$c_2 = \text{const}_1, \quad dc_3/dt = -dc_1/dt, \quad c_3 = -c_1 + \text{const}_2.$$

Чтобы удовлетворить исходным начальным условиям, нужно положить $\text{const}_1 = 0$ и $\text{const}_2 = 1$.

Итак, имеем приближенное решение:

$$\begin{aligned} \tilde{x} &= e^{-k_1 t}, \\ \tilde{y} &= 0, \\ \tilde{z} &= 1 - \tilde{x}. \end{aligned}$$

Функция \tilde{z} , вычисленная при $k_1 = 100$, изображена на рис.3.3 штриховой линией. Изложенный прием понижения порядка системы дифференциальных уравнений является основой широко распространенного метода квазистационарных концентраций (метод к.с.к.).

Метод к.с.к. даёт ошибку в расчёте начальной стадии процесса*. Она тем больше, чем меньше t . Из рис.3.3 хорошо видно, что $(dy/dt)_{t \rightarrow 0} \neq 0$ даже при $k_2 = 100$ 1/с. Метод не всегда так прост, как это показано выше. В общем случае реагенты участвуют в разных реакциях, представляющих стадии цепного процесса. Можно разделить реакции на быстрые и медленные, сравнивая их удельные скорости, но непосредственно из уравнений, без привлечения опытных данных, нельзя заключить, как быстро изменяется концентрация

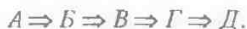
* Интервал времени, где неприменно понижение порядка системы дифференциальных уравнений, называется пограничным слоем. Этот термин заимствован из гидродинамики: при течении жидкости около твердой поверхности имеется слой, где нельзя понизить порядок гидродинамических уравнений, нельзя пренебречь вязкостью, даже если она мала.

ция какого-либо реагента. Иными словами, при обычной форме записи уравнений химической кинетики не всегда можно выделить те реагенты, к которым применим метод к.с.к.

Но может быть метод к.с.к., издавна применявшийся в физической химии, теперь просто не нужен? На первый взгляд кажется, что численные методы и мощная вычислительная техника снимают проблему: задача с начальными данными для обыкновенных дифференциальных уравнений – не самая сложная задача, которую можно решать по стандартным программам. Однако опыт показал, что решение сравнительно простых систем уравнений кинетики классическими численными методами на современных ЭВМ требует десятков и даже сотен часов машинного времени. Это объясняется тем, что скорости реакций и концентрации реагентов настолько различны, что коэффициенты в уравнениях отличаются друг от друга на много порядков (см. п.3.3.4). Такие уравнения называют жёсткими. Для их решения разработаны специальные методы.

3.1.4. Гетерогенные реакции

В гетерогенной реакции реагенты находятся в разных фазах. Частный случай – реакции между твердым веществом и газом – обсуждали при анализе горения частицы углерода. Рассмотрим немного подробнее реакции между твердым и газообразным реагентами. Они состоят из пяти последовательных стадий:



Стадия *A*: молекулы газообразного реагента перемещаются к поверхности. Стадия *B*: приблизившиеся к поверхности молекулы адсорбируются на поверхности – удерживаются на ней. Стадия *V*: адсорбированные газообразные молекулы вступают в реакцию с молекулами твердого реагента и образуются молекулы продуктов реакции, которые оказываются также адсорбированными на поверхности. Стадия *Г*: молекулы продуктов реакции покидают поверхность, десорбируются. Стадия *D*: молекулы продуктов уходят от поверхности в объем газа, освобождая место для других молекул реагента.

Стадии A и D. Скорости этих стадий определяются интенсивностью переноса масс реагента и продуктов реакций. Массоперенос оказывается возможным потому, что имеется разность концентраций в объеме и непосредственно на поверхности. На поверхности молекулы кислорода гибнут, а в объеме они имеются в избытке, они движутся туда, где их мало. И продукты реакций движутся туда, где их концентрация мала – от поверхности. Движение молекул происходит вследствие разности концентраций. Это – молекулярная диффузия. Возможен также не молекулярный перенос, а движение микроскопически большого количества молекул как целого – конвекция. Эти процессы совершаются не по химическим, а механическим законам, которые

изучаются средствами аэромеханики. Во многих случаях именно они, механические закономерности, определяют скорость всего процесса в целом, так как оказываются наиболее медленной, лимитирующей стадией. Говорят в таком случае, что процесс горения протекает в диффузионной области. Диффузионное горение – горение в условиях, при которых лимитирующими стадиями являются стадии массопереноса, диффузии.

Образец диффузного горения – горение при условиях, когда скорость процесса горения лимитируется стадией смешения газа с топливом. Предыдущее изложение оказывается односторонним, неполным.

Стадии Б и Г. Скорости этих стадий зависят от механизма адсорбционных процессов. Адсорбция – это скопление молекул газа на твердой поверхности; молекулы "прилипают" к поверхности. Это может происходить в результате действия сил притяжения, которые имеют место между всеми молекулами, или в результате более сильных связей химического типа – химического сродства (хемисорбция). Аналогичные качественные соображения можно высказать и о обратном процессе – десорбции. Эти процессы играют большую роль. Ясно, что они, как и всякий физический процесс, протекают с конечными скоростями. Возможна такая ситуация, когда скорость адсорбции мала: подошедшая молекула "устраивается" на твердой поверхности "поудобнее", на это уходит время, и только потом она вступает в реакцию. После акта взаимодействия продукт реакции, молекула, "задумывается" на некоторое время, и только потом покидает "место своего рождения" и начинает путешествие туда, где мало ей подобных.

Процессы адсорбации и десорбации изучены очень мало (для условия гетерогенного горения). Есть основания предполагать, что скорости этих стадий намного больше скоростей других стадий. Почти всегда считают, что как только молекула подошла к поверхности, сразу начинается химическая реакция, а как только реакция завершается, сразу начинается диффузия продукта реакции в объем.

Стадия В – химическая реакция. Если она является лимитирующей, то говорят о кинетическом горении.

3.2. Цепные реакции

Все реакции горения являются цепными. В цепных реакциях исходные реагенты превращаются в конечный продукт не непосредственно, а через стадии образования активных промежуточных продуктов. Они являются "осколками" молекул (атомы, радикалы) и потому намного более реакционноспособны. Промпродукты вступают в последующие реакции, в ходе которых образуются конечные вещества, но одновременно и промежуточные реагенты (активные центры). Такой цикл превращений многократно повторяется. Если каждый раз при образовании одной молекулы конечного вещества

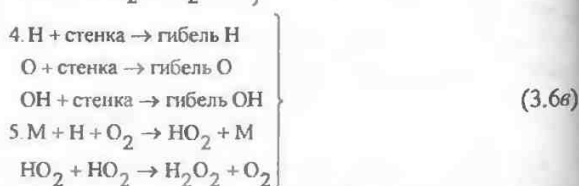
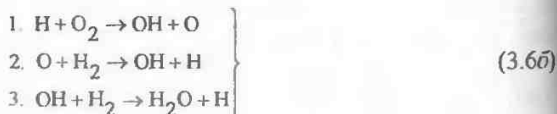
образуется один активный центр, то имеет место как бы регенерация активных центров. В ходе реакции их число сохраняется неизменным, но вместе с тем они сильно способствуют ходу реакции в целом. Они играют роль катализатора, но возникают самопроизвольно в начале самой реакции (автокатализ цепного процесса). Если в каждом цикле при образовании одной молекулы конечного вещества образуется больше одного активного центра, то это – разветвленная цепная реакция. Скорость такой реакции даже при наличии реакций обрыва цепей может неограниченно возрастать; процесс напоминает лавину в горах.

Наиболее полно изучен механизм цепной реакции горения водорода. Горение углеводородных соединений исследовано только для реагентов с относительно небольшой молекулярной массой (CH_4 , C_2H_6 и некоторые др.)

3.2.1. Горение водорода

Это один из самых простых цепных процессов. Он изучен наиболее полно, и кроме того, он является частью механизмов горения углеводородных топлив, например метана.

Упрощенный химический механизм. Полный механизм включает 8 частиц и 40 реакций. Основные реакции приводим ниже, их достаточно для объяснения сущности цепного процесса:



Группа реакций (3.6a) – зарождение цепи. Некоторые молекулы H_2 и O_2 под действием любой молекулы M , обладающей большой энергией, расщепляются. При этом молекула M теряет энергию и не вступает в химические превращения. Но может быть и так, что H_2 и O_2 при взаимодействии образуют два радикала OH . На этой стадии возникают химически активные "осколки" молекул – атомы H и O , а также радикал OH . Их может быть совсем немного, но они в группе реакций (3.6b) начинают основной процесс.

В основной группе реакций (3.6б) Н, О и ОН расходуются и одновременно образуются; здесь же возникает конечный продукт H_2O . Такова цепь превращений. Реакции (3.6в) – обрыв цепи на стенках (первые три реакции) и в объеме реакционного сосуда (последние две реакции этой группы). Обрыв на стенке надо понимать так, что активные реагенты Н, О и ОН не продолжают цепной процесс, а адсорбируются на поверхности стенки. Обрыв в объеме – образование малоактивного радикала HO_2 и далее превращение его в перекись водорода и кислород (здесь также активный атом Н "выключается" из цепного процесса).

Схематически цепной механизм без реакций обрыва представлен на рис.3.4. Каждая стадия цепной реакции отмечена штриховым прямоугольником; частицы, вступающие в реакцию, обведены кружками; конечные продукты – шестиугольниками; цифры в скобках – номера реакций в группе реакций (3.6б).

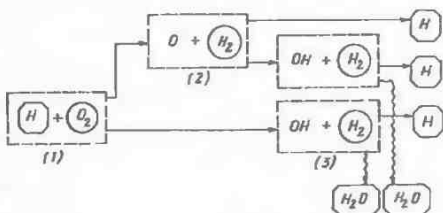


Рис. 3.4

Каждый из двух атомов Н, возникший в реакциях (3.6а), приводит к тому, что в конце цикла появляются две молекулы конечного продукта H_2O и три новых атома Н – происходит регенерация активных центров реакции, причем их образуется в каждом цикле на два больше, чем расходует. Если в рассмотренном цикле образовалось четыре новых атома Н (по два на каждый исходный атом Н, возникший от распада одной молекулы H_2), то в следующем цикле появится уже восемь таких атомов и т.д. Реакция будет неограниченно ускоряться. Это приведет к бурному реагированию всей смеси – взрыву. Но взрыв не всегда реализуется: при некоторых условиях начнут играть роль реакции обрыва цепи, которые здесь не учитывались.

Математический анализ начальной стадии горения водорода. Запишем стехиометрическую матрицу основных реакций (3.6б) цепного процесса и вектор-столбец скоростей этих реакций:

Н	О	ОН	O_2	H_2	H_2O	
-1	1	1	-1	0	0	w_1
1	-1	1	0	-1	0	w_2
1	0	-1	0	-1	1	w_3

Для любого реагента уравнение химической кинетики запишем в соответствии с (2.10):

$$\left. \begin{aligned} dc_{\text{H}}/dt &= -w_1 + w_2 + w_3 \\ dc_{\text{O}}/dt &= w_1 - w_2 \\ dc_{\text{OH}}/dt &= w_1 + w_2 - w_3 \\ dc_{\text{O}_2}/dt &= -w_1 \\ dc_{\text{H}_2}/dt &= -w_1 + w_2 \\ dc_{\text{H}_2\text{O}}/dt &= w_3 \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

В начальный момент естественно считать известными концентрации исходных реагентов ($c_{\text{H}_2}^0, c_{\text{O}_2}^0$) и концентрацию атомов водорода (c_{H}^0), возникающих в результате быстрой реакции термической диссоциации.

$$t = 0, c_{\text{O}_2} = c_{\text{O}_2}^0, c_{\text{H}_2} = c_{\text{H}_2}^0, c_{\text{H}} = c_{\text{H}}^0, c_{\text{O}} = c_{\text{H}_2\text{O}} = 0. \quad (3.8)$$

Задача (3.7), (3.8) – несложная с позиций современных средств и методов вычислений, но если реакций несколько десятков, то кроме трудностей решения подобных обширных систем уравнений и интерпретации результатов, возникают более значительные трудности, связанные с так называемой жесткостью уравнений химической кинетики. Подробнее об этом пойдет речь в п. 3.3.4, а здесь отметим лишь, что систему уравнений (3.7) целесообразно упростить. Принимаем следующие упрощения:

- а) $T = \text{const}$;
- б) О и ОН – “быстрые” реагенты;
- в) концентрация кислорода изменяется мало.

Упрощение а) позволяет ограничиться уравнениями (3.7), другие не нужны, так как все удельные скорости при этом постоянны. Упрощение б) основано на экспериментальных данных: как только атом О и радикал ОН возникают, то сразу реагируют. Изменение концентрации Н – медленная стадия цепного процесса, которая определяет скорость образования конечного продукта. (Как на конвейере с последовательными операциями время изготовления изделия определяется самой медленной операцией.) Итак, второе и третье уравнения системы (3.7) заменяем алгебраическими:

$$w_1 - w_2 = 0, \quad w_1 + w_2 - w_3 = 0.$$

Выразив отсюда w_2 и w_3 через w_1 , запишем:

$$\left. \begin{aligned} dc_{\text{H}}/dt &= 2w_1 \\ dc_{\text{O}_2}/dt &= -w_1 = -\frac{1}{2} dc_{\text{H}}/dt \\ dc_{\text{H}_2\text{O}}/dt &= 2w_1 = dc_{\text{H}}/dt \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

Уравнение для c_{H_2} не требуется.

Начальное условие (3.8) теперь надо записать так:

$$t = 0, c_{\text{H}} = c_{\text{H}}^0, c_{\text{O}_2} = c_{\text{O}_2}^0, c_{\text{H}_2\text{O}} = 0. \quad (3.10)$$

Упрощение в) позволяет отказаться от второго уравнения (3.9), а так как в силу третьего уравнения $c_{H_2O} - c_H = \text{const} = -c_H^0$, то задача сводится к решению только одного первого уравнения (3.9), в котором правая часть

$$2w_1 = 2k_1 c_{O_2} c_H$$

зависит только от c_H , так как $c_{O_2} = c_{O_2}^0 = \text{const}$. Это упрощение можно принять, если ограничиться начальной стадией процесса, когда концентрации исходных реагентов не успевают заметно измениться. Итак, запишем первое уравнение системы (3.9) и начальное условие для него:

$$\left. \begin{aligned} dc_H/dt &= 2w_1 = 2k_1 c_{O_2}^0 \cdot c_H \\ t=0, c_H &= c_H^0 \end{aligned} \right\} \quad (3.11)$$

Здесь использован закон действующих масс для скорости w_1 .

Решение задачи (3.11):

$$c_H(t) = c_H^0 \cdot e^{2k_1 c_{O_2}^0 t}$$

Функция $c_H(t)$ представлена на рис. 3.5.

Вычисления выполнены для стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$ при $T = 1000$ К и $p = 1,01 \cdot 10^5$ Па.

С точки зрения экспериментатора (который не может заметить изменения концентрации атомов Н, не превосходящие 0,1% от концентрации кислорода) реакция в течение примерно 0,7 мс не идет (период индукции), а затем она развивается очень бурно (взрыв). Здесь проявляется сильно нелинейная зависимость $c_H(t)$. Так изменяются параметры при катастрофах: сначала медленно и незаметно, а через некоторое время очень значительные изменения происходят практически мгновенно.

В смеси водорода с кислородом при любых условиях найдется хотя бы одна молекула H_2 , которая в силу случайных причин распадется на два атома Н. Из полученного решения видно, что при наличии сколь угодно малого количества атомов Н смесь $2H_2 + O_2$ всегда взорвется. В действительности, при определенных условиях (температура, размеры и форма сосуда, где находится смесь) реакция может и не произойти. Это объясняется тем, что реакции обрыва цепей на стенках сосуда и в объеме не учитывались.

Пределы воспламенения. Учтем теперь реакции обрыва, добавим четвертое и пятое химические уравнения из группы (3.6в) к уравнениям (3.6б). Очевидно, $w_4 = -k_4 c_H$, $w_5 = -k_5 c_{O_2} c_{M} c_H$, где k_4 и k_5 — удельные скорости 4-й и 5-й реакций (3.6в). Уравнение (3.11) с учетом сказанного теперь изменится,

$$dc_H/dt = 2k_1 c_{O_2} c_H - k_4 c_H - k_5 c_{O_2} c_M c_H = \psi \cdot c_H$$

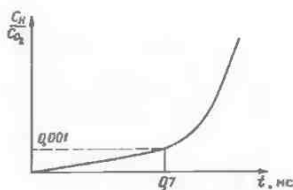


Рис. 3.5

где

$$\psi = 2 k_1 c_{O_2} - k_4 - k_5 c_{O_2} c_M.$$

Опуская выкладки, укажем, что для функции ψ с учетом уравнения состояния можно получить выражение:

$$\psi = ap^2 + bp + c,$$

где a, b, c – функции температуры T и мольной концентрации кислорода x .

Итак,

$$\frac{dc_H}{dt} = \Psi(p, T, x) \cdot c_H.$$

Видно, что если $\psi > 0$, то $c_H(t)$ – возрастающая функция, иначе c_H уменьшается со временем. Характер решения зависит от знака функции $\psi(p, T, x)$. Границы между областью, где $\psi > 0$, и областью, где $\psi < 0$, очевидно, есть $\psi = 0$. Отсюда

$$a(p - p_1)(p - p_2) = 0,$$

где p_1, p_2 – корни уравнения $\psi = 0$.

На рис. 3.6 изображена кривая $\psi = 0$ – функция $p(T)$ при фиксированных значениях параметров a и b , т.е. при $x = \text{const}$. Вертикальная прямая $T = \text{const}$

проходит сначала, при малых значениях p , в области, где нет воспламенения из-за эффекта обрыва цепей на стенках: частицы H проскакивают реакционный объем, не встречаясь с O_2 , и адсорбируются на стенках. При больших значениях p проявляется эффект обрыва цепей в объеме. Внутри области, очерченной кривой $p(T)$, имеет

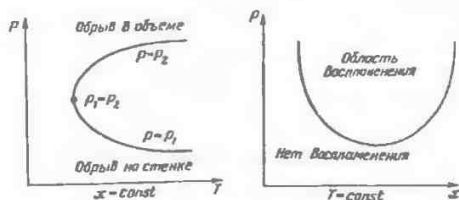


Рис.3.6

место воспламенения (“полуостров” воспламенения).

Далее ограничимся краткими замечаниями.

1. Числа p_1 и p_2 могут быть комплексно сопряженными, т.е. пределов воспламенения может и не быть.
2. Если фиксировать температуру, а не концентрацию кислорода x , то получится кривая $\psi = 0$ в плоскости (x, p) , изображенная на рис. 3.6.
3. Качественно все рассуждения справедливы для любого топлива. Результат зависит от вида топлива, размеров и формы реакционного объема. Более строгая теория была бы очень сложной и малоприменимой, практически пределы воспламенения определяются экспериментально.
4. Существование пределов воспламенения мы объяснили на основании уравнений химической кинетики, записанных для постоянной температуры; на рис. 3.5 T – параметр задачи, а не аргумент. Это так называемые концентрационные пределы воспламенения. В параграфе 5.1 обсудим ус-

ловия теплового воспламенения, связанные с выделением тепла в химических реакциях. В действительности оба эффекта – изменение концентраций реагентов и изменение температуры – проявляются совместно.

3.2.3. Горение оксида углерода и метана

Горение СО. Как следует из параграфа 2.2, на промежуточной стадии горения твердого углерода появляется оксид углерода СО. Догорание СО – наиболее медленная стадия горения С – основная причина химического недожога. Химический механизм окисления СО с такой же полнотой, как для H_2 , неизвестен. Твердо установлено, что горение СО – цепной процесс и что вода является катализатором. Основные реакции таковы:

1. $\text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}$
2. $\text{O}_2 = \text{O} + \text{O}$
3. $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$
4. $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$
5. $\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2 + \text{O}$
6. $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$

В реакциях 1 и 2 в результате распада H_2O и O_2 под действием высокой температуры (термическая диссоциация) образуются активные промежуточные вещества – OH , H , O . Реакции 3 и 4 – основные реакции цепного процесса, в которых появляется конечный продукт CO_2 и происходит регенерация активного промежуточного продукта H . В реакциях 5 и 6 продолжается регенерация активных промежуточных реагентов O и H , регенерируется H_2O (катализатор) и образуется H_2 . Последнее обстоятельство – образование H_2 – приводит к тому, что к реакциям 1 – 6 надо добавить все реакции, относящиеся к горению водорода, и тогда получится химический механизм горения СО, но и он все еще не полный: при некоторых условиях на промежуточной стадии может образовываться твердый углерод, его молекулы объединяются в нитевидные образования (сажа), и химический механизм должен включать еще и гетерогенные реакции горения сажи. Несгоревшая сажа – одна из основных причин механического недожога*.

Горение метана. Химический механизм значительно более сложен, чем для СО. Приведем основные уравнения:

1. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$
2. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$
3. $\text{OH} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

* Частицы сажи при высокой температуре светятся. Это иногда используют, чтобы увеличить интенсивность теплопередачи от продуктов сгорания к экранам трубам. Газообразное топливо, у которого продукты сгорания почти прозрачны (в видимой области спектра) подаются не с полным количеством воздуха, которое требуется, а с недостатком. Образуется сажа. Ее дожигают в выходной части топки, подавая туда остальной воздух.

3. $\text{OH} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{HO}_2$
6. $\text{O}_2 + \text{HCO} = \text{CO} + \text{HO}_2$
7. $\text{HO}_2 + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3$
8. $\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$.

Реакция 1: первичное зарождение цепи – появляются метил CH_3 и радикал HO_2 . Реакция 2: образование активных промежуточных продуктов – формальдегида CH_2O и гидроксила OH . Реакции 3 – 5, 8: активные продукты OH и CH_2O реагируют между собой, с метаном, кислородом и с HO_2 . Реакции 6, 7: радикалы HCO и HO_2 реагируют с исходными продуктами, образуя перекись H_2O_2 , метил CH_3 , HO_2 и CO .

Так как в реакции 6 образуется CO , то все реакции относящиеся к горению CO , должны быть записаны и здесь. Появление водорода и образование сажи имеют место и при горении метана. Дополнительно к сказанному следует отметить реакцию термического разложения, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, здесь также образуются сажа и водород.

Химический механизм цепной реакции записывают на основании экспериментальных данных и априорных соображений: выявляют, какие атомы, радикалы, другие химические вещества присутствуют в реагирующей смеси, и составляют химические уравнения, в ходе которых они могут появиться. Другими словами, экспериментатор создает пробный механизм и пытается с его помощью объяснить наблюдаемые явления.

Это – не простая задача. Химическое строение твердого топлива, например угля, неизвестно. А известные составляющие мазута с относительно большой молекулярной массой горят по такому химическому механизму, который включает в себя очень много элементарных стадий. Во всех случаях при горении идут всевозможные химические реакции, допустимые правилами химии. Удельные скорости элементарных стадий этих реакций по разному зависят от температуры и других физических условий. В одних условиях скорость одной реакции является преобладающей, в других – ведущая роль переходит к другой реакции. Элементарные реакции, составляющие цепную реакцию, являются результатом столкновений частиц. Теоретический расчет удельных скоростей очень сложен, в настоящее время он дает лишь качественную информацию, непригодную для получения количественных результатов. Но и эксперимент нельзя проводить в "чистых" условиях: в пламени присутствуют все реагенты большого числа реакций и все они влияют на элементарную реакцию, удельную скорость которой надо найти.

Отмеченные трудности непосредственно касаются специалистов по физической химии, но используя справочные данные по удельным скоростям реакций при анализе химического механизма того или иного процесса необхо-

димом помнить, что удельная скорость элементарной реакции у разных исследователей может различаться на порядок и даже больше, и химические механизмы могут также значительно отличаться. Нужно принять во внимание еще и то немаловажное обстоятельство, что при постановке задач теории горения кроме химических закономерностей приходится учитывать и физические – конвекцию, лучистый теплообмен и др.

В свете сказанного понятно, что во многих случаях необходимы кардинальные упрощения. Часто ограничиваются такими химическими механизмами, в которых "элементарная" реакция – это группа реакций. Например, некоторая абстрактная перекись (совокупность альдегидов, спиртов, кетонов) доокисляется до CO_2 и H_2O . Для такой реакции на основании опытных данных подбирают параметры аррениусовой зависимости.

Еще более упрощенный прием – подбор эмпирических формул для изменения концентраций начальных и конечных продуктов; при этом промежуточные реагенты не принимаются в расчет. Такие формулы по внешнему виду похожи на закон Аррениуса. В качестве иллюстрации укажем одну из таких формул:

$$-\frac{dc_{\text{CH}_4}}{dt} = 7 \cdot 10^8 \cdot \frac{p}{T} \cdot X_{\text{CH}_4}^{-0,5} \cdot X_{\text{O}_2}^{1,5} \cdot e^{-6000/T} \text{ моль}/(\text{см}^3 \cdot \text{с}),$$

где p – давление в атмосферах, T – температура в К.

Если в законе действующих масс для элементарных стадий показатели степеней всегда целые числа (сумма показателей степеней называется порядком реакции или молекулярностью), то теперь эти числа (– 0,5 и 1,5), а также множитель $7 \cdot 10^8$, подобраны так, чтобы формула соответствовала эксперименту. Такой прием называется формальной кинетикой. Формул, подобной записанной, много, каждая из них применима в ограниченном диапазоне параметров (p , T , x и пр.).

3.3. Кинетика образования NO при горении

Интенсификация промышленной деятельности привела к увеличению количества выбрасываемых в атмосферу вредных веществ.

Оксиды серы. В твердом и жидком топливе есть примеси серы. В некоторых углях содержание серы достигает 5% и даже больше. Серосодержащие соединения при взаимодействии с кислородом образуют оксиды серы: триоксид SO_3 и диоксид SO_2 , который доокисляется до SO_3 . Так как в продуктах сгорания всегда есть водяные пары, то образуется серная кислота. Она резко повышает температуру конденсации водяных паров (точку росы), и на трубах воздухоподогревателя образуется плёнка серной кислоты, что приводит к коррозии. Нужны специальные меры по десульфации топлива или по удалению сернистых соединений из продуктов сгорания. Но этого пока что нет, и для предотвращения коррозии повышают температуру уходящих газов до

значений, превышающих точку росы. Серная кислота оказывается в атмосфере.

Углеводородные соединения могут оказаться в продуктах сгорания по причине неполного окисления топлива. Это десятки химических соединений негоревшие компоненты топлива (например, метан и этилен), промежуточные продукты цепных реакций (различные ароматические вещества, спирты и другие перекиси). Среди них могут оказаться не просто вредные, а настоящие ядовитые вещества, например синильная кислота (циановодород HCN) и бенз(а)пирен ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}$). Твёрдые частицы золы и негоревшего угля в больших количествах попадают в атмосферу из-за несовершенства золоуловителей.

Оксид углерода CO (угарный газ) является продуктом неполного окисления углерода: $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$. При правильной организации сжигания далее следует окисление CO : $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$.

Оксиды азота. К вредным веществам, образующимся при горении, относятся и оксиды азота. Диоксид азота NO_2 обладает большой токсичностью. Он вызывает заболевания органов дыхания растений, животных и человека и усиливает действие канцерогенных веществ.

Примерно 40% от общего количества выбрасываемых в атмосферу оксидов азота приходится на долю тепловых электростанций на органическом топливе. Оксиды азота, которые образуются в топках парогенераторов – это NO и NO_2 . Основная доля (95 – 99%) принадлежит оксиду азота NO . При последующем охлаждении продуктов сгорания NO не разлагается, так как скорость реакции разложения чрезвычайно резко падает с понижением температуры. Постепенно оксид NO окисляется до диоксида NO_2 . Последний “запускает” фотохимические реакции образования смога.

В природных условиях с участием NO_2 образуется азотная кислота: $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$, которая взаимодействуя с солями в почве превращается в соли азотной кислоты – нитраты. Например, из карбоната кальция образуется нитрат кальция $2\text{HNO}_3 + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Нитраты (и нитриты – соли азотистой кислоты) усваиваются растениями. В другом звене природного круговорота – при разложении органических веществ – азотсодержащие молекулы превращаются в аммиак, и избыточное количество оксида азота NO , образуемого в грозовом разряде (в молнии), реагирует с аммиаком: $18\text{NO} + 2\text{NH}_3 = 6\text{HNO}_3 + 7\text{N}_2$. Нужно еще упомянуть почвенные бактерии. Одни из них разлагают азотные соединения и переводят нитраты в свободный молекулярный азот, другие наоборот – из свободного азота образуют азотные соединения, доступные для питания других растений.

Установлено, что количество образующихся в топочной камере оксидов азота зависит от режимных условий и конструктивных параметров. Таким образом, имеется возможность воздействовать на процесс и, если не исключить полностью, то хотя бы свести к минимуму причиняемый ущерб.

Для этого прежде всего необходимо изучить физико-химический механизм образования NO и физические факторы, которые им управляют. Обсудим вопросы химической кинетики образования NO.

3.3.1. Химический механизм образования NO

Наиболее простая теория образования NO при горении была предложена Я.Б. Зельдовичем и др. Самое главное в этой теории можно изложить следующим образом.

Реакция горения повышает температуру. После этого в продуктах сгорания, где всегда присутствуют азот и кислород (воздух для горения подается с избытком), начинается цепная реакция:



У стрелок указаны удельные скорости химических реакций, нижний индекс – номер реакции, верхний индекс отличает реакцию в прямом направлении, слева направо, от реакции в обратном направлении.

Источником инициирования цепной реакции является диссоциация молекул кислорода:



Эта реакция, так же как реакции горения, является быстрой, равновесное состояние наступает мгновенно.

Принимаем, что химический механизм процесса образования NO отвечает реакциям (3.12) – (3.14), но будем считать, в отличие от Я.Б. Зельдовича, что последняя реакция протекает с конечной скоростью и наряду с цепной реакцией (3.12), (3.13) имеет место простая реакция



3.3.2. Математическая модель процесса

Перечислим основные упрощающие допущения, а затем кратко обсудим их.

1) Химический механизм процесса описывается реакциями (3.12) – (3.15), других реакций нет.

2) Осуществляется идеальное перемешивание, температура и концентрации реагентов везде одинаковы в реакционном объеме; температура постоянна во времени.

3) Концентрации O_2 и N_2 меняются пренебрежимо мало.

Химическая кинетика процесса образования NO в последние годы была предметом интенсивных исследований, и от простой модели Зельдовича происходил постепенный переход к все более сложным системам химических реакций. Число реакций, имеющих отношение к образованию NO, исчисляется десятками. Однако из этого большого числа определяющим процесс в целом являются реакции, записанные выше, а также реакция



в которой участвует гидроксильный радикал – промежуточный продукт горения углеводородных топлив. Таким образом взаимосвязаны реакции синтеза NO с реакциями горения, и, строго говоря, все процессы в топочной камере должны изучаться совместно. Кроме того, нужно учесть, что в углеводородах имеются азотсодержащие органические соединения. Они, наряду с молекулами азота воздуха, являются еще одним источником образования NO. Принимая допущение 1), приходится ограничиваться только анализом образования NO в продуктах сгорания, точнее, в воздухе, разбавленном инертными продуктами сгорания и азотом.

Скорость химического процесса определяют концентрации реагентов и температура. Они зависят от совокупности физических условий, при которых совершается реакция. Речь идет о процессах молекулярной и турбулентной диффузии, теплопроводности, конвекции, об излучении в многокомпонентной реагирующей среде. Так что при допущении 2) совокупность физических процессов, управляющих химическим механизмом, полностью игнорируется. Это не означает, конечно, что такой подход недопустим. После того как химическая сторона явления будет изучена, можно поставить задачу о влиянии физических факторов.

Вредные вещества обычно присутствуют в малых количествах, и при горении концентрация NO по сравнению с концентрацией N_2 и O_2 в продуктах сгорания очень мала. Другими словами, оксида азота образуется мало по сравнению с количеством исходных реагентов. Так что допущение 3) вполне обоснованно.

В соответствии с принятым химическим механизмом и законом действующих масс запишем уравнения для концентраций NO, N и O.

* Тюльпанов Р.С., Михальчук С.А. Динамика горения метана в условиях камеры МГД-генератора // Физика горения и взрыва. 1989. № 6. В этой работе указано 49 двухсторонних реакций, имеющих отношение к образованию NO.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_{\text{NO}}}{dt} &= k_1' c_{\text{N}_2} c_{\text{O}} - k_1'' c_{\text{NO}} c_{\text{N}} + k_2' c_{\text{O}_2} c_{\text{N}} - k_2'' c_{\text{NO}} c_{\text{O}} + 2k_3' c_{\text{O}_2} c_{\text{N}_2} - 2k_3'' c_{\text{NO}}^2, \\ \frac{dc_{\text{N}}}{dt} &= k_1' c_{\text{N}_2} c_{\text{O}} - k_1'' c_{\text{NO}} c_{\text{N}} - k_2' c_{\text{O}_2} c_{\text{N}} + k_2'' c_{\text{NO}} c_{\text{O}}, \\ \frac{dc_{\text{O}}}{dt} &= -k_1' c_{\text{N}_2} c_{\text{O}} + k_1'' c_{\text{NO}} c_{\text{N}} + k_2' c_{\text{O}_2} c_{\text{N}} - k_2'' c_{\text{NO}} c_{\text{O}} + 2k_3' c_{\text{O}_2}^2 - 2k_3'' c_{\text{O}_2} c_{\text{O}}^2, \end{aligned} \right\} (3.16)$$

где c – концентрация в молях на единицу объема. Все удельные скорости реакций зависят от температуры. Так как температура принята постоянной, а c_{O_2} и c_{N_2} меняются незначительно, в силу допущения 3), то в системе уравнений (3.16) имеются три неизвестных величины: c_{NO} , c_{O} и c_{N} . Для неё начальные условия естественно записать в виде:

$$t = 0, c_{\text{NO}} = c_{\text{O}} = c_{\text{N}} = 0. \quad (3.17)$$

Итак, нужно решить систему уравнений (3.16) при начальных условиях (3.17).

3.3.3. Проблемы жесткости

Для оценки порядка коэффициентов в уравнениях (3.16) вычислим их для воздуха (21% по объему – O_2 , остальное – N_2) при атмосферном давлении и при $T = 2000$ К. Используя справочные данные по удельным скоростям реакций, первое уравнение системы (3.16) запишем так:

$$\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = 1,6 \cdot 10^1 \cdot c_{\text{O}} - 2,8 \cdot 10^{13} \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{N}} + 4,8 \cdot 10^7 \cdot c_{\text{N}} - 1,6 \cdot 10^8 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}} + 3,7 \cdot 10^{-9} - 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot c_{\text{NO}}^2.$$

Здесь коэффициенты отличаются на 22 порядка. Может быть некоторыми слагаемыми в правой части уравнения можно пренебречь? Этого делать нельзя, потому что все концентрации – малые величины, и все слагаемые могут оказаться сопоставимыми. Например, из того, что $1,6 \cdot 10^1 \ll 2,8 \cdot 10^{13}$, не следует, что первым слагаемым можно пренебречь, так как может быть $1,6 \cdot 10^1 \cdot c_{\text{O}} \sim 2,8 \cdot 10^{13} \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{N}}$. Здесь проявляется жесткость уравнений химической кинетики.

Все неизвестные в уравнениях (3.16) нормируем так, чтобы они изменялись в интервале (0, 1). Для этого введем безразмерные величины, относя концентрации к их равновесным значениям. В данном, сравнительно простом случае равновесные концентрации легко найти из аналитического решения алгебраических уравнений, которые получаются, если все производные в системе (3.16) приравнять нулю:

$$\begin{aligned} (c_{\text{NO}}^{\text{P}})^2 &= K_1 K_2 c_{\text{O}_2} c_{\text{N}_2}; \\ (c_{\text{O}}^{\text{P}})^2 &= K_3 c_{\text{O}_2}; \end{aligned}$$

$$(c_N^P)^2 = \frac{K_0 K_1}{K_2} c_{N_2},$$

где $K_i = k_i / k_i''$, $i = 0, 1, 2$.

С учетом последних формул из системы (3.16) легко получить уравнения для $z_1 = c_{NO} / c_{NO}^P$, $z_2 = c_O / c_O^P$ и $z_3 = c_N / c_N^P$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dz_1}{d\tau} &= \frac{1}{2} \left(z_2 - z_1 z_3 + \frac{1}{p} (z_3 - z_1 z_2) + 2q(1 - z_1^2) \right) = F_1, \\ \varepsilon_2 \frac{dz_2}{d\tau} &= \frac{1}{2} \left(-z_2 + z_1 z_3 + \frac{1}{p} (z_3 - z_1 z_2) + b(1 - z_2^2) \right) = F_2, \\ \varepsilon_3 \frac{dz_3}{d\tau} &= \frac{1}{2} \left(z_2 - z_1 z_3 + \frac{1}{p} (z_3 - z_1 z_2) \right) = F_3. \end{aligned} \right\} \quad (3.18)$$

Начальные условия по-прежнему нулевые: $\tau = 0$, $z_1 = z_2 = z_3 = 0$.

Коэффициенты b , p , q зависят от удельных скоростей и начальных концентраций реагентов. Конкретных формул для них не приводим, отметим лишь, что в широком диапазоне температур и концентраций они имеют порядок $10^{-2} - 10^2$. Иначе говоря, коэффициенты в правой части уравнений (3.18) отличаются друг от друга не на много порядков, не так, как в уравнении (3.16).

Множители перед производными

$$\varepsilon_2 = \frac{c_O^P}{c_{NO}^P} \sim 10^{-3}, \quad \varepsilon_3 = \frac{c_N^P}{c_{NO}^P} \sim 10^{-8},$$

т.е. малые параметры выделены при производных, жесткость проявляется только через эти множители. Безразмерное время

$$\tau = \frac{t}{2t_P}, \quad t_P = \frac{c_{NO}^P}{4k_1' c_{N_2} c_O^P}$$

— масштабный множитель; его смысл обсуждается при решении задачи к данной главе.

Преобразование системы уравнений (3.18). Эта система принадлежит к классу так называемых сингулярных систем: малые параметры присутствуют только при производных. Для таких систем уравнений А.Н. Тихоновым был разработан специальный асимптотический метод решения. В нашем случае, после проверки некоторых условий, в системе (3.18) можно положить $\varepsilon_3 = 0$, $\varepsilon_2 = 0$. Два последних уравнения становятся алгебраическими, что позволяет выразить z_3 и z_2 через z_1 . В итоге вместо системы (3.18) получится одно уравнение

$$\frac{dz_1}{d\tau} = (1 - z_1^2) \left(\frac{1}{1 + pz_1} + q \right); \quad (3.19)$$

начальные условия по-прежнему нулевые.

Конечно, последнее уравнение можно получить проще. Для этого нужно в исходной системе уравнений (3.16) положить $dc_N/dt = 0$ и $dc_O/dt = 0$, тогда два последних уравнения заменяются алгебраическими, из них нужно выразить c_N и c_O как функции c_{NO} и подставить в первое уравнение. В результате получится (3.19). Основанием для такого приема является то, что N и O существуют незначительное время, так как быстро вступают во взаимодействия с O_2 и N_2 (активные промежуточные продукты, "быстрые" реагенты по терминологии метода к.с.к.). Но в общем случае применение метода к.с.к. не так просто. Дело в том, что все реагенты участвуют в разных реакциях, представляющих собой различные стадии цепного процесса. Можно разделить реакции на быстрые и медленные в соответствии с константами скоростей, но из общего вида уравнений химической кинетики нельзя непосредственно, без привлечения опытных данных, заключить, как быстро изменяется во времени концентрация какого-либо реагента по сравнению с концентрациями остальных. Иными словами, при обычной форме записи уравнений химической кинетики невозможно выделить те реагенты, к которым применим метод к.с.к.

Изложенный прием, основанный на теореме Тихонова о сингулярных уравнениях, является обоснованием метода к.с.к., он может быть использован для любых других уравнений химической кинетики.

Анализ результата. В уравнении (3.19) переменные разделяются, и можно найти аналитическое решение — функцию $\tau(z)$, обратную к искомой функции.

$$\tau(z) = \frac{p}{(1+q)^2 - (pq)^2} \ln \left(1 + \frac{pz}{1+1/q} \right) + \frac{1}{2} \frac{\ln(1+z)}{(1-p)^{-1} + q} - \frac{1}{2} \frac{\ln(1-z)}{(1+p)^{-1} + q}. \quad (3.20)$$

Рассмотрим частный случай: $p = 0$, $q = 0$. Условие $p = 0$ означает, что в цепном процессе (3.12), (3.13) равновесная скорость второй реакции намного больше скорости первой, т.е. вторая реакция мгновенно достигает равновесия. Условие $q = 0$ означает, что нецепная реакция (3.15) не принимается в расчет. При этих условиях из формулы (3.20) получается

$$\tau = \frac{1}{2} \ln \frac{1+z}{1-z}, \quad (z \leq 1),$$

или

$$z = \text{th} \tau. \quad (3.21)$$

Результаты вычислений по формуле (3.20) для воздуха при атмосферном давлении представлены на рис. 3.7. Там же для сравнения изображена функция (3.21).

Формулу (3.21) можно получить непосредственно из уравнения (3.19), положив $p = q = 0$:

$$\frac{dz}{d\tau} = 1 - z_1^2. \quad (3.22)$$

При нулевом начальном условии решением (3.22) является формула (3.21). Перепишем (3.22) в размерной форме, переходя от τ и z к времени t и концентрации c_{NO}

$$\frac{dc_{NO}}{dt} = 2k'_1 \frac{\sqrt{K_0}}{K_1 K_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{c_{O_2}^P}} \left[(c_{NO}^P)^2 - c_{NO}^2 \right].$$

Это уравнение, полученное еще в 1947 г., в теплотехнической литературе называют формулой Зельдовича.

Теперь запишем уравнение (3.22) в таком виде:

$$\frac{dz}{d(t/2t_p)} = 1 - z^2.$$

Начальная стадия процесса ($z \approx 0$) протекает с разной скоростью:

для уравнения (3.22) –

$$\left. \frac{dz}{dt} \right|_{t=0} = \frac{1}{2t_p},$$

а для уравнения (3.19) –

$$\left. \frac{dz}{dt} \right|_{t=0} = \frac{1}{2t_p} (1 + q).$$

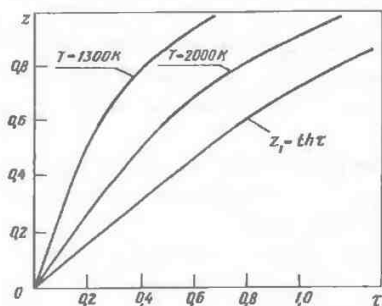


Рис. 3.7

При $T = 2000\text{K}$ коэффициент $q \approx 1$, и скорость изменения концентрации оксида азота в начальной стадии в два раза больше, чем это следует из классической теории Я. Б. Зельдовича. Это подтверждено экспериментально, феномен так называемой “быстрой NO” объясняют по-разному – наличием азотсодержащих соединений в топливе, сверхравновесной концентрацией атомарного кислорода и пр. Но из двух последних формул видно, что “быстрая NO” образуется также и по бимолекулярной реакции (3.15), которую обычно не учитывают.

3.3.4. Об образовании NO при горении твердых топлив

Во время предпламенных процессов разложения твердого топлива (выход летучих) азотсодержащие молекулы расщепляются, и образуются радикалы,

Тензор τ с элементами τ_{ij} – тензор вязких напряжений, скаляр p – давление, $\delta_{ij} = 1$, если $i = j$, иначе $\delta_{ij} = 0$.

В уравнении энергии q_i – компонента вектора плотности потока тепла, (Дж/(м²·с)). Этот поток обусловлен теплопроводностью и радиацией,

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}^T + \mathbf{q}^R$$

Остальные обозначения должны быть ясны из предыдущего текста.

Первые слагаемые в левой части уравнений (4.1) – (4.3) – изменение во времени в фиксированной точке (частные производные по t) массы k -го вещества, i -й компоненты импульса и энергии смеси, относящихся к единице объема. Вторые слагаемые в левой части – потоки указанных субстанций – конвективный перенос. В правой части уравнений указаны причины изменения субстанций, не связанные с конвекцией: в химических реакциях изменяется масса k -го вещества, поверхностные и массовые силы изменяют импульс смеси, работа этих сил и поток теплоты меняют энергию смеси. Система уравнений (4.1) – (4.3) содержит минимальные упрощения. Здесь нет эффектов теории относительности, не учитывается радиационное давление (давление света), среда гомогенна. Кроме того, явление турбулентности не отражено в явном виде. Эти уравнения описывают очень много разнообразных гидродинамических явлений: течение воды в реках, газа по газопроводам, пара в турбине, крови по кровеносной системе, течение "в морской волне и в яростном огне".

Но система уравнений (4.1) – (4.3) не замкнута, число неизвестных больше числа уравнений. Многие физические явления только названы, их конкретное содержание не раскрыто. Уравнения должны быть дополнены другими уравнениями.

Уравнения законов сохранения могут быть получены не только в рамках представлений о сплошной среде, но и на основе молекулярно-кинетической теории.

4.3. Уравнение неразрывности для смеси и для ее компонентов

Уравнение (4.1) запишем для всех компонентов смеси, просуммируем их и поменяем местами порядок суммирования и дифференцирования.

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_k \rho^k + \nabla_i (\sum_k \rho^k v_i^k) = \sum_k W^k = 0$$

Последний знак равенства записан потому, что масса смеси в ходе химических превращений не изменяется.

Определим плотность и скорость смеси так :

*Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика Т. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
Игматуллин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1987.

$$\rho = \sum_k \rho^k, \quad \rho \mathbf{v} = \sum_k \rho^k \mathbf{v}^k.$$

Скорость \mathbf{v} называется скоростью центра масс. С такой скоростью движется центр инерции совокупности частиц, обладающих разными массами и разными скоростями.

Теперь, определив средние параметры ρ и \mathbf{v} , последнее уравнение можно записать в виде:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_i (\rho v_i) = 0 \quad (4.4)$$

– уравнение неразрывности для смеси в целом. Оно ничем не отличается от уравнения неразрывности для однокомпонентной среды (без химических реакций).

В п.2.4.1 была определена относительная массовая концентрация k -го вещества $Y^k = \rho^k / \rho$. Введём еще в рассмотрение относительную скорость $\mathbf{V} = \mathbf{v}^k - \mathbf{v}$, относительно наблюдателя, движущегося со скоростью центра масс \mathbf{v} . После несложных преобразований уравнение (4.1) примет следующую форму:

$$\frac{\partial Y^k}{\partial t} = -v_i \nabla_i Y^k - \frac{1}{\rho} \nabla_i (\rho Y^k V_i^k) + \frac{W^k}{\rho}. \quad (4.5)$$

Изменение концентрации k -го компонента в фиксированной точке пространства происходит по трем причинам, которые отражены в трех слагаемых в правой части уравнения (4.5): перенос вещества со средней скоростью смеси – конвекция (первое слагаемое), относительное движение k -го компонента – диффузия (второе слагаемое) и химические реакции (третье слагаемое).

Для скорости изменения массы k -го компонента смеси в ходе химических реакций можно записать формулу, которая получается при объединении закона действующих масс, закона Аррениуса, уравнения состояния и формулы, связывающей молярные концентрации с относительными молярными концентрациями:

$$W^k = M^k \sum_{r=1}^R a_{kr} B_r T^{\alpha_r} e^{-\frac{E_r}{RT}} \prod_{j=1}^J \left(\frac{X_j P}{RT} \right)^{\alpha_{jr}}, \quad k = 1, 2, \dots, J.$$

(R – число реакций, J – число реагентов.)

4.4. Дополнительные уравнения

Для замыкания основной системы уравнений необходимо воспользоваться некоторыми термодинамическими уравнениями и дополнительными соотношениями между параметрами. Некоторые из них уже были получены в пп. 2.4.2 и 2.4.3. Выпишем здесь всё необходимое:

$$e = u + \frac{v^2}{2} = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2}; \quad (4.6)$$

$$h = \sum_k h_0^k Y^k + \bar{c}_p (T - T_0); \quad (4.7)$$

$$\bar{c}_p = \sum_k c_p^k Y^k, \quad \bar{c}_p^k = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T c_p^k(T) dt, \quad h_0^k = h^k(T_0);$$

$$p = \rho \frac{R}{M} T; \quad (4.8)$$

$$M = \sum_k M^k X^k = \left(\sum_k \frac{Y^k}{M^k} \right)^{-1}; \quad M^k X^k = M Y^k. \quad (4.9)$$

Уравнение (4.6) выражает полную энергию единицы массы через внутреннюю энергию (неупорядоченного теплового движения молекул) и кинетическую энергию макроскопического движения. Изменение потенциальной энергии в уравнении (4.3) учтено в слагаемом, относящемся к работе массовых сил. В уравнении (4.6) внутренняя энергия заменена на $h - p/\rho$ (это известно из термодинамики). Уравнения (4.7) и (4.8), а также соотношение (4.9) уже обсуждались в гл.2; здесь несущественное отличие от прежних записей – индекс k теперь верхний.

4.5. Преобразование уравнения энергии

Если уравнение импульсов (4.2) умножить на v_i и просуммировать по i , то получится уравнение для кинетической энергии (см. задачу 4.5). Если далее это уравнение вычесть из уравнения энергии (4.3), то будет уравнение для внутренней энергии u . С помощью формулы $u = h - p/\rho$ надо перейти к энтальпии h . Наконец, используя калорическое уравнение состояния (4.7), получаем уравнение для температуры

$$\rho \bar{c}_p \frac{dT}{dt} = -\nabla_i (q_i^T + q_i^R) - \sum_k J_i^k \nabla_i h^k + \tau_{ij} \nabla_i v_j + \frac{dp}{dt} + \sum_k f_i^k J_i^k - \sum_k h_0^k W^k. \quad (4.10)$$

Здесь полная (субстанциональная) производная

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_i \nabla_i,$$

диффузионный поток k -го вещества

$$\mathbf{j}^k = \rho^k \mathbf{V}^k.$$

Первое слагаемое в правой части уравнения энергии (4.10) отражает изменение температуры, обусловленное теплопроводностью и радиацией, второе слагаемое учитывает диффузию, третье – работу сил вязкости, четвертое – работу силы давления, пятое – работу объемных сил и последнее – выделение и поглощение тепла в химических реакциях.

Уравнение (4.10) можно также записать в несколько иной форме:

$$\frac{d}{dt}(\rho \bar{c}_p \Delta T) = -\nabla_i (q_i^T + q_i^R) - \nabla_i \sum_k (h^k - h_0^k) j_i^k + \tau_{ij} \nabla_i v_j + \frac{dp}{dt} + \sum_k f_i^k j_i^k - \sum_k h_0^k W^k, \Delta T = T - T_0. \quad (4.11)$$

4.6. Проблема замыкания

Основная система уравнений – это уравнения неразрывности смеси (4.4), уравнение неразрывности компонентов смеси (4.5) (их число равно числу компонентов k), три скалярных уравнения импульсов (4.3), уравнение энергии (4.11) и уравнение состояния (4.8), всего $k + 6$ уравнений. Незвестными функциями являются: плотность смеси ρ , k концентраций Y^k , три компоненты вектора скорости $v_i, i=1,2,3$, температура T и давление p , т.е. число неизвестных тоже равно $k + 6$. Система уравнений будет замкнутой, если удастся вычислить следующие величины, фигурирующие в уравнениях:

- W^k – скорость возникновения массы k -го вещества в ходе химических реакций;
- V^k – относительную скорость k -го вещества;
- τ – тензор вязких напряжений;
- q^T – тепловой поток, обусловленный теплопроводностью в смеси;
- q^R – радиационный тепловой поток.

Первая из указанных величин вычисляется по формуле, записанной в конце параграфа 4.3, и в ней сосредоточены все сведения по химической кинетике. Так как в формуле (4.7) фигурируют относительные массовые концентрации, то основную систему уравнений нужно дополнить соотношением (4.9). Последняя из перечисленных величин q^R вычисляется на основании закономерностей радиационного теплообмена. Это – самостоятельный большой раздел теории горения, изложенный в гл.6. В гл.4 и гл. 5 принято $q^R=0$.

Итак, необходимо установить связь относительных скоростей V^k , вязких напряжений τ и потока тепла q с другими переменными, входящими в эти уравнения. Указанные величины отражают процессы молекулярного переноса массы, импульса и энергии, они обусловлены тепловым движением молекул. Эти процессы называются соответственно диффузией, вязкостью и теплопроводностью. Их строгое описание возможно средствами молекулярно-кинетической теории. Ограничимся элементарными пояснениями.

4.7. Процессы переноса

Когда макроскопические величины, характеризующие состояние газа – плотность, температура, давление, скорость течения – одинаковы в разных местах и не зависят от времени, то говорят, что газ находится в состоянии статистического равновесия. В неравновесном газе все величины зависят от координат и времени, но в газе постоянно происходят процессы, стремящиеся ликвидировать эту зависимость, т.е. привести газ в состояние статистического равновесия. Механизмом, реализующим этот процесс, являются молекулярные столкновения, в результате которых происходит перенос импульса и энергии частиц газа (молекул, атомов) и самих частиц из одного места в другое. Таким образом, относительные скорости, вязкие напряжения и тепловой поток определяются молекулярными процессами переноса массы, импульса и энергии. По понятным причинам ниже обсуждаются только некоторые конечные результаты статистической теории явлений переноса.

4.7.1. Диффузия

Для двухкомпонентной смеси газов справедлив закон Фика

$$\rho Y^1 V_1^1 = -\rho D_{12} \nabla_1 Y^1, \quad (4.12)$$

который устанавливает соответствие между плотностью потока массы газа 1 ($\rho Y^1 V_1^1$) при его относительном движении и градиентом концентрации Y^1 . Коэффициент D_{12} (см²/с) называется коэффициентом диффузии газа 1 в газе 2. Для второго компонента в выражении (4.12) индексы 1 и 2 надо поменять местами. Физический смысл закона Фика: кроме движения смеси газов со средней макроскопической скоростью v каждый компонент смеси может перемещаться с относительной скоростью V^k ($k = 1, 2$), называемой диффузионной. Это движение происходит туда, где k -х частиц меньше, т.е. по направлению, противоположному вектору-градиенту концентраций k -го компонента.

Коэффициент диффузии вычисляется в кинетической теории через микроскопические величины – среднюю скорость движения молекул, среднюю длину свободного пробега и др. На практике обычно коэффициент диффузии бинарных смесей ($D_{k,l}$, $k, l = 1, 2$) определяют экспериментально. В многокомпонентном газе уравнение диффузии значительно сложнее уравнения (4.12). Оно связывает градиент концентрации k -го компонента с диффузионными скоростями всех компонентов и учитывает, кроме того, градиент давления, градиент температуры и различие в массовых силах, действующих на разные компоненты.

$$\nabla_i X^k = \sum_{n=1}^K \frac{X^k X^n}{D_{kn}} (V_i^n - V_i^k) + (Y^k - X^k) \frac{\nabla_i P}{p} + \sum_{n=1}^K \frac{X^k X^n}{\rho D_{kn}} \left(\frac{D_{T,n}}{Y^n} - \frac{D_{T,k}}{Y^k} \right) \frac{\nabla_i T}{T} + \frac{p}{\rho} \sum_{n=1}^K Y^k Y^n (f_i^k - f_i^n). \quad (4.13)$$

где k – число компонентов, $D_{T,k}$ – коэффициент термодиффузии k -го компонента, остальные обозначения – прежние.

Это уравнение записано для того, чтобы пояснить физические явления, которые имеют место в многокомпонентном газе, хотя многие из них в настоящее время не учитываются. Первое слагаемое уравнения диффузии показывает, что градиент концентрации k -го компонента является линейной функцией всех диффузионных скоростей, а не только одной как в уравнении (4.12). Второе слагаемое учитывает, что под действием градиента давления компоненты с различной молекулярной массой ($Y^k \neq X^k$) движутся с разными скоростями, тяжелые молекулы медленнее легких (бародиффузия). Третье слагаемое показывает, что в неравномерно нагретой смеси ($\nabla_i T \neq 0$), однородной по составу, возникают диффузионные потоки потому, что скорости теплового (неупорядоченного) движения молекул у разных компонентов по-разному зависят от температуры (термодиффузия, называемая также эффектом Соре). Наконец, четвертое слагаемое учитывает, что если внешние массовые силы будут неодинаково действовать на различные компоненты, то это приведет к возникновению дополнительного градиента концентраций. Этот эффект проявляется, например, в поле электростатических сил при наличии заряженных и электрически нейтральных компонентов.

Выражение (4.13) по существу дела является системой уравнений для определения диффузионных скоростей. Ввиду сложности этой системы в теории горения используют более простое уравнение:

$$Y^k V_i^k = -D \nabla_i Y^k, \quad (4.14)$$

которое получается из (4.13) при ниже перечисленных упрощениях (см. задачу 4.7):

- коэффициенты взаимной диффузии для всех пар компонентов равны между собой, $D_{kn} = D_{nk} = D$ для всех k и n ;
- термодиффузия пренебрежимо мала;
- массовая сила, отнесенная к единице массы, одинакова для всех компонентов;
- градиент давления равен нулю, либо молекулярные массы компонентов одинаковы.

Труднее всего оправдать упрощение а), поэтому почти всегда используется приближение так называемой независимой диффузии:

$$\rho Y^k V_i^k = -\rho D_k \nabla_i Y^k. \quad (4.15)$$

В отличие от (4.14) теперь коэффициент диффузии D_k описывает перенос k -го вещества по отношению к остальной газовой смеси, рассматриваемой как единый газ со средними свойствами. Иначе сказать, смесь считается бинарной, но при расчете D_k учитываются коэффициенты диффузии всех пар компонентов. Вычисления D_k рекомендуется проводить по формуле:

$$D_k = \frac{1 - X_k}{\sum_{i \neq k} \frac{X_i}{D_{ik}}}$$

4.7.2. Вязкость

Рассмотрим течение газа между двумя параллельными пластинами, из которых нижняя неподвижна, а верхняя движется слева направо (рис.4.3). Опыт показывает, что газ прилипает к пластинам, так что по вертикальной оси устанавливается некоторое распределение скорости $v(y)$. Можно говорить о горизонтальных слоях, движущихся с разными скоростями. Между молекулами, находящимися в разных слоях и имеющими разные макроскопические скорости, при их взаимодействии возникает обмен импульсом. С макроскопической точки зрения это проявляется в том, что между слоями действует сила, называемая силой трения. Опытным путем установлено, что напряжение трения (сила, отнесенная к единице поверхности) пропорционально производной от скорости по направлению, нормальному к слоям:

$$\tau = \mu \frac{dv}{dy}$$

Это — закон трения Ньютона, а коэффициент пропорциональности μ ($\text{г}/(\text{см}\cdot\text{с})$) называется коэффициентом динамической вязкости. Жидкости и газы, подчиняющиеся закону Ньютона, называются ньютоновскими; в теории горения имеют дело только с ними.

Коэффициент динамической вязкости, характеризующий обмен импульсом между молекулами, может быть рассчитан на основании молекулярно-кинетической теории, но чаще всего его определяют экспериментально; для однокомпонентного газа он зависит от температуры и давления и, конечно, от самого газа. Для многокомпонентных смесей μ зависит также от концентраций компонентов. Результаты точной теории очень сложны, и рекомендуется эмпирическая формула:

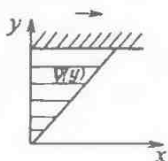


Рис. 4.3

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{X_i^2}{\mu_i} + 1,385 \sum_{j=1}^N \frac{X_i X_j kT}{p M_i D_{ij}}}{X_i^2}$$

(k – постоянная Больцмана, см. п.2.4.3.)

Свойства жидкости считаются независимыми от направления, т.е. вязкость, так же как и другие физические параметры, является скаляром. Поэтому все сказанное о коэффициенте вязкости справедливо и в общем случае трехмерного течения. Однако вид формулы, устанавливающий зависимость напряжения трения от скорости, должен быть установлен, исходя из следующих соображений.

Из предыдущих рассуждений следует, что компоненты тензора вязких напряжений τ_{ij} должны зависеть только от производных $\partial v_i / \partial x_j$. Далее заметим, что τ_{ij} должны быть равны нулю не только при $V = \text{const}$, но и в том случае, когда газ совершает равномерное вращение, так как ясно, что при таком движении внутреннего трения нет. Всем перечисленным условиям удовлетворяет тензор с элементами

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) + b \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \delta_{ij},$$

где μ , b – коэффициенты пропорциональности. Это выражение удобно переписать в другом виде:

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \right) + \mu_1 \delta_{ij} \frac{\partial v_l}{\partial x_l}. \quad (4.16)$$

Коэффициент $\mu_1 = b + 2\mu / 3$ называют второй или объемной вязкостью, он учитывает дополнительные сдвиговые напряжения при изменении объема. Вторая вязкость существенна при быстроразвивающихся процессах, таких как детонация. В последующем изложении она не будет учитываться. Итак, окончательно запишем

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \right). \quad (4.17)$$

Отметим, что уравнение неразрывности (4.4) и уравнение импульсов (4.2), записанные для однокомпонентной жидкости и дополненные зависимостью (4.17), называются уравнениями Навье–Стокса.

4.7.3. Теплопроводность

Поток тепла в однокомпонентном газе пропорционален градиенту температур,

$$q_i = -\lambda \nabla_i T. \quad (4.18)$$

Это — закон Фурье, аналогичный закону Фика (4.15) и закону Ньютона (4.16), что неудивительно, так как перенос массы, импульса и энергии реализуется одним и тем же носителем — молекулами.

Коэффициент пропорциональности λ называется коэффициентом теплопроводности (Дж/(см·с·К)).

Для многокомпонентного газа справедлива формула, являющаяся обобщением предыдущей:

$$q_i = -\lambda \nabla_i T + RT \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{X_k D_{T,j}}{M_j D_{jk}} (V_i^j - V_i^k).$$

Второе слагаемое в этой формуле отражает тот факт, что наличие градиентов концентраций (и диффузионных скоростей) вызывает дополнительный поток тепла (диффузионный термоэффект или эффект Дюфура); сравните с эффектом Соре в уравнении (4.13). В большинстве случаев эффект Дюфура очень мал и им пренебрегают.

Коэффициент теплопроводности смеси, так же как коэффициент диффузии и вязкости, вычисляются по эмпирическим формулам.

4.7.4. Критерии процессов переноса

В задачах аэромеханики иногда оказывается удобным записать уравнения сохранения в безразмерном виде, при этом фигурируют безразмерные соотношения между коэффициентами переноса.

Критерий (или число) Прандтля характеризует перенос импульса в сравнении с переносом тепла теплопроводностью,

$$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}.$$

Критерий Шмидта (диффузионный критерий Прандтля) характеризует перенос импульса в сравнении с диффузионным переносом массы,

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D}.$$

Для многокомпонентных смесей обычно принимают на основании опытных данных: $Pr \approx Sc \approx 1$; это обстоятельство значительно облегчает решение уравнений сохранения.

Число Льюиса-Семенова равно отношению энергии, переносимой теплопроводностью, к энергии, переносимой диффузией,

$$Le = \frac{Sc}{Pr} = \frac{\lambda}{\rho D c_p}.$$

В теории горения очень часто считают $Le = 1$. Иногда и физические параметры λ и c_p многокомпонентной среды считают постоянными, тогда

$$\rho D = \text{const}.$$

4.8. О методах решения задач теории горения

Область применения уравнений (4.1) – (4.3), как уже отмечалось, очень обширна, но всё же ограничена: они описывают процессы только в гомогенных смесях. При движении капелек мазута или частиц угля в потоке воздуха при продувке воздуха сквозь слой зернистого материала, в некоторых других ситуациях приходится иметь дело с двухфазными средами (твёрдые частицы в газовом потоке, жидкость в газе, капельки воды в паре, пузырьки пара в воде). В общем случае нужно обобщить уравнения на многокомпонентные многофазные среды. Понятно, что уравнения будут ещё более сложными, чем рассмотренные.

Чтобы различать компонент и фазу, вместо одного нижнего индекса i нужно писать два индекса, отличающих i -й компонент в j -й фазе. Если посредством ρ_{ij} обозначить количество i -го вещества в j -й фазе, занимающее единичный объём смеси, то вместо плотности компонента ρ_i надо использовать $\alpha_i \rho_{ij}$, где α_i – объёмная доля i -й фазы в смеси. Ограничимся записью только уравнения неразрывности для i -го компонента, которое является обобщением уравнения (4.1):

$$\frac{\partial(\alpha_i \rho_{ij})}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\alpha_i \rho_{ij} v_{ij}^k) = J_{ij}.$$

Здесь v_{ij} – скорость i -го вещества, находящегося в j -й фазе, J_{ij} учитывает возникновение этого вещества в химических реакциях и фазовых превращениях.

В настоящем учебном пособии изучаются, в основном, однофазные, газовые смеси, хотя в параграфе 5.7 обсуждаются проблемы так называемой кипящего слоя (твёрдых частиц в газовой среде), но это обсуждение будет без уравнений и вообще без подробностей.

Основные уравнения аэромеханики должны быть дополнены граничными и начальными условиями, которые отражают влияние внешней среды и начальное состояние (последнее – для процессов, развивающихся во времени для нестационарных задач). Эти условия выбираются при постановке задачи. Разнообразие задач аэромеханики во многом объясняется разнообразием граничных и начальных условий. Поэтому не может быть одного решения, пригодного для различных задач, хотя все они основаны на одних исходных уравнениях. Такого общего решения нет и по другой причине: исходные уравнения очень сложны, в полном объеме, с учетом всех эффектов, которые мы обсуждали, они не доступны для решения даже с использованием новейших средств вычислительной математики и вычислительной техники. При решении конкретных задач приходится идти на различные упрощения, позволять несущественными те или иные закономерности. Дело сводится к тому, что некоторые слагаемые в уравнениях и даже уравнения целиком отбрасываются.

вают и получают более простую математическую модель изучаемого явления.

Находят применение различные математические модели. Так, очень часто лучистый теплообмен считают несущественным, массовые силы малыми по сравнению с силами вязкого трения, изменения параметров течения учитывают только вдоль одной пространственной координаты. Упрощения обусловлены спецификой задачи, априорными физическими соображениями и интуицией исследователя. Например, когда градиенты физических параметров не очень велики, явлениями переноса можно пренебречь по сравнению с конвективным переносом и нестационарными членами. В уравнении энергии при умеренных скоростях всегда пренебрегают диссипативным эффектом перехода механической энергии в тепловую. Но бывает и так, что упрощения ничем не обоснованы: если не отказываться от какого-либо слагаемого в исходных уравнениях, то располагаемыми средствами задачу решить невозможно. Излишне говорить подробно о необходимости проверки решений с помощью специальных опытов или натуральных испытаний.

Математических моделей разнообразных процессов горения очень много. Обсудим вопрос о численных методах решения, не вдаваясь в подробности; этому можно было бы посвятить не одну книгу.

4.8.1. О численных методах

Прежде всего заметим, что фундаментальные уравнения механики, дополненные уравнением состояния и замыкающими связями для коэффициентов переноса, не учитывают процессов турбулентности, нужны дополнительные соотношения или дополнительные уравнения; но об этом – в последней главе, а здесь считаем, что коэффициенты вязкости, диффузии и теплопроводности отражают закономерности турбулентного переноса.

Итак, уравнения, уточнённые и модифицированные для турбулентного течения, должны быть записаны в конкретной системе координат и дополнены условиями на границах, а для нестационарных процессов ещё и начальным условием. Известны методы решения таких задач, хотя в инженерной практике они используются редко.

Самый распространённый численный метод – метод конечных разностей (метод сеток). Вместо поиска функций, описывающих изменения во времени и в пространстве параметров течения – давления, скорости и др. – ставится задача поиска приближённых значений этих функций в конечном множестве точек, в узлах пространственно-временной сетки. Задача сводится к решению обширных систем нелинейных алгебраических уравнений. Проблема численного решения не так проста, как это может показаться с первого взгляда.

* Паганкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. М.: Энергондиздат, 1980.

Волков Э. П., Зайчик Л. И., Першуков В. А. Моделирование горения твёрдого топлива М.: Наука, 1994.

Применительно к задачам аэромеханики возникают дополнительные специфические сложности.

- Очень важно отметить, что эти уравнения нелинейны: в конвективных членах присутствует произведение скорости на производную от другой неизвестной.
- В общем случае трёхмерного течения, как правило, появляются зоны рециркуляции, что сильно усложняет поиск решения.
- Выбор числа узлов дискретизации при аппроксимации исходных дифференциальных уравнений может потребовать много памяти и большое время счёта. Прогресс в разработке методов вычислений и увеличение мощности компьютеров частично устраняют эту проблему, но не полностью.

Поэтому и в численных методах, как и в аналитических, принимают некоторые упрощения. Они, конечно, не такие "решительные", как в аналитических методах. Не учитываются такие процессы как работа сил трения и такие эффекты как диффузионная теплопроводность, уравнения многокомпонентной диффузии заменяются на простую зависимость закона Фика, из всех массовых сил учитывают только силу тяжести, всегда считают газовые смеси идеальными.

4.8.2. Уравнения Шваба-Зельдовича

Так называются уравнения, которые являются общей основой для большой группы задач. Они получаются из фундаментальной системы уравнений при следующих упрощающих допущениях:

- а) течение стационарно;
- б) сила тяжести, вязкость, градиент давления, радиационный теплообмен не учитываются;
- в) коэффициенты взаимной диффузии для всех пар компонентов равны;
- г) скорость течения мала;
- д) число Льюиса $\lambda/(\rho D c_p) = 1$.

Необходимо уточнить в каком смысле скорость мала. При упрощениях а) и б) уравнение импульсов (4.3) приобретает вид

$$v_i \nabla_i v_j + \frac{1}{\rho} \nabla_i p = 0.$$

В одномерном случае, при течении вдоль оси x ,

$$v \frac{dv}{dx} = \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dx}$$

или

$$\frac{\rho v^2}{\rho} \frac{1}{v} \frac{dv}{dx} = \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dx}$$

^{*} Большое число узлов может оказаться необходимым, чтобы учесть мелкомасштабные явления, например вблизи горелки.

Если $\rho v^2/p \ll 1$, то должно быть

$$\left| \frac{1}{p} \frac{dp}{dx} \right| \ll \left| \frac{1}{v} \frac{dv}{dx} \right|.$$

Порядок величины p/ρ равен скорости звука. Так что, если квадрат скорости течения намного меньше квадрата скорости звука, то относительное изменение давления мало по отношению к относительному изменению скорости, $p = \text{const}$. Это дает основание считать и в общем случае трехмерного течения давление постоянным, а уравнение импульсов вообще исключить из рассмотрения.

Опуская промежуточные выкладки, приводим результат преобразований фундаментальных уравнений с учетом упрощений а) - д):

$$\nabla_i(\rho v_i) = 0; \quad (4.19)$$

$$\nabla_i(\rho Y^k v_i - \rho D \nabla_i Y^k) = W^k; \quad (4.20)$$

$$\nabla_i(\rho \Delta h v_i + \rho D \nabla_i(\Delta h)) = -\sum_k h_0^k W^k. \quad (4.21)$$

Здесь

$$\Delta h = \int_{T_0}^T c_p(T) dT, c_p = \sum_k Y^k c_p^k.$$

Это и есть уравнения Шваба-Зельдовича. Они намного проще исходных, но все еще достаточно сложны, и в дополнение к упрощениям а) - д) часто принимают еще два упрощения:

е) Имеет место только одна химическая реакция, так что $W^k = M^k a^k w$, где w - скорость реакции (моль/(см³·с)), M^k - молекулярная масса k -го компонента (г/моль), a^k - стехиометрический коэффициент (см. параграф 3.1);

ж) Теплоемкость смеси не зависит от состава, $c_p = \text{const}$, $\Delta h = c_p(T - T_0)$.

Уравнения (4.20) - (4.21) преобразуем с учетом упрощений е) - ж), вместо функций Y^k и Δh будем иметь дело с функциями:

$$\alpha^k = \frac{Y^k}{M^k a^k}; \quad \vartheta = \frac{c_p(T - T_0)}{-\sum_k h_0^k M^k a^k}.$$

Результат преобразований:

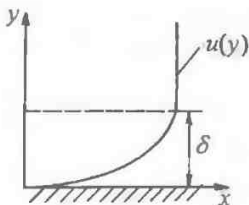
$$\rho v_i \nabla_i \alpha^k - \nabla_i(\rho D \nabla_i \alpha^k) = w; \quad (4.22)$$

$$\rho v_i \nabla_i \vartheta - \nabla_i(\rho D \nabla_i \vartheta) = w. \quad (4.23)$$

Уравнения (4.22) и (4.23) одинаковы. Если краевые условия для функций α^k и ϑ окажутся одинаковыми, то решения будут совпадать: $\alpha^k = \vartheta$. При допущениях а) - ж) и при одинаковых краевых условиях поля концентраций ρ^k и температуры T подобны. Очень часто об этом подобии говорят как об очевидном факте, независимо от краевых условий и от упрощающих допущений, что неверно.

4.8.3. Пограничный слой и сруйное течение

Большая группа задач сводится к проблеме пограничного слоя. Течения с выделенным преимущественным направлением потока (без рециркуляции) можно рассматривать упрощённо, считать, что параметры существенно изменяются лишь в направлении, перпендикулярном этому преимущественному направлению. Это пограничный слой. Для него достаточно двух пространственных координат.



Рису.4.4

При обтекании вязкой жидкостью твердого тела скорость жидкости на стенках равна нулю. Падение скорости до нуля происходит в тонком пристенном слое. Это и есть пограничный слой. На рис. 4.4 изображена схема течения вдоль твердой поверхности по направлению x ; все характеристики течения не зависят от координаты z , перпендикулярной плоскости рисунка.

Во многих областях техники имеют дело с пограничным слоем: при течениях по трубам, при обтекании крыла самолета или лопатки турбины. Пограничный слой образуется на поверхности частиц угля или капелек мазута при обтекании их потоком газа.

Не только на твердой стенке возникает пограничный слой, но и в зоне смещения двух потоков с разными скоростями – в струе. Это особенно важно, потому что аэродинамическая структура течения для топки в целом формируется при взаимодействии струй между собой и со стенками топки.

Угольную пыль и капельки мазута подают в топку в воздушных струях, природный газ движется также в виде струй. Струйные течения – очень важный элемент в совокупности топочных процессов. Им уделяется основное внимание в учебниках и учебных пособиях по горению. Но строгий расчёт и здесь чрезвычайно сложен, и здесь имеется много различных подходов к решению задач.

Имеются обширные сведения об аналитических методах решения уравнений пограничного слоя. Они очень сложны и не универсальны, не существует общего метода, пригодного для решения большой группы задач. К настоящему времени разработаны численные методы решения таких задач, а кроме них известны так называемые инженерные методы. В практических руководствах по горению находят применение только инженерные методы. Они тоже основаны на законах сохранения, но используют их в упрощенном виде и широко привлекают экспериментальные данные (в качестве примера см. задачу 7.1.).

Наиболее простое струйное движение возникает при истечении жидкости (или газа) из отверстия в другую покоящуюся жидкость – свободная струя (рис. 4.5). На выходе из отверстия встречаются две жидкости, одна движется, другая неподвижна. Возникают разрывы параметров: скорость, температура, концентрации компонентов по разные стороны от границы соприкосновения жидкостей различны. В результате обменных процессов, происходящих между струей и окружающей ее неподвижной жидкостью, формируется область конечной толщины с непрерывным распределением скорости, температуры, концентраций. В начальном сечении струи толщина пограничного слоя равна нулю. По мере продвижения по оси x происходит утолщение пограничного слоя, так как все больше жидкости из окружающего пространства увлекается струей, и частицы, принадлежащие струе, все более затормаживаются. Внутренняя граница пограничного слоя – это поверхность, на которой скорость равна первоначальной скорости на выходе из отверстия. Внешняя граница – поверхность, где скорость становится равной нулю.

При небольших скоростях истечения движение жидкости упорядоченно – ламинарное течение. В реальных условиях топочной камеры струйные течения всегда турбулентны, при этом процессы обмена массой, импульсом и энергией происходят по другому механизму, отличному от молекулярного.

Отметим, что и при турбулентном течении исходные уравнения сохраняют свое значение, меняется смысл коэффициентов обмена (D , μ , λ) и в некоторых математических моделях добавляются еще другие уравнения. Рассмотрим поэтому течение в пограничном слое с заданными коэффициентами D , μ , λ .

Основное предположение теории: пограничный слой является тонким в том смысле, что расстояние δ в направлении оси y , на котором параметры (скорость и др.) значительно изменяются, мало по сравнению с расстоянием ℓ в направлении оси x , на котором параметры также значительно изменяются, $\delta \ll \ell$. При этом δ называется толщиной пограничного слоя; ℓ – характерный размер, например диаметр сферической частицы.

В тонком пограничном слое градиент скорости велик, и несмотря на малость μ вязкими слагаемыми пренебрегать нельзя. Поэтому, принимая все допущения теории Шваба-Зельдовича, необходимо включить в рассмотрение

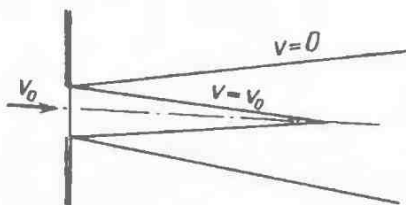


Рис.4.5

два уравнения импульсов для компонент скорости по координатам x и y , считая по-прежнему давление постоянным.

Итак, для описания течения в пограничном слое с химическими реакциями должны быть использованы, кроме уравнений (4.1), (4.4) и (4.5) еще и уравнения импульсов. При оценке порядка различных членов в этих уравнениях оказывается, что некоторыми из них можно пренебречь. Способ такой оценки проиллюстрируем на уравнении импульсов для x -компоненты скорости, удобно сменить обозначения: $x_1 = x$, $x_2 = y$, $v_1 = u$, $v_2 = v$, по x -координате параметры не изменяются. Массовые силы не учитываются.

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{1}{\rho} \left\{ -\frac{\partial}{\partial x} \left[2\mu \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[2\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right] \right\}, \quad (4.24)$$

где

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \sim \frac{u^2}{l},$$

$$\frac{1}{\rho} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{2\mu}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[2\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right] \right\} \sim \left(\frac{\rho l u}{\mu} \right)^{-1} \left(\frac{u^2}{l} \right),$$

$$\frac{1}{\rho} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right] \right\} \sim \left(\frac{\rho l u}{\mu} \right)^{-1} \left(\frac{u^2 l}{\delta^2} \right).$$

Знак \sim обозначает порядок величины. Такая оценка порядков получается на основании следующих соображений. По определению пограничного слоя значительные изменения, т.е. изменения порядка самой изменяемой величины, по координате x происходят на длине l , а по координате y — на толщине слоя δ . Поэтому

$$\frac{\partial u}{\partial x} \sim \frac{u}{l}, \quad \frac{\partial v}{\partial y} \sim \frac{v}{\delta}.$$

Далее имеем:

$$u \frac{u}{x} \sim \frac{u^2}{l}, \quad v \sim u \frac{\delta}{l}.$$

Последнее соответствие записано в силу уравнения неразрывности, где производные $\partial u / \partial x$ и $\partial v / \partial y$ одного порядка. Поэтому

$$v \frac{u}{y} \sim u \frac{\delta}{l} \cdot \frac{u}{\delta} = \frac{u^2}{l}.$$

Оценку порядка других слагаемых можно сделать аналогичным образом. При оценке порядков величин появилось безразмерное число

$$\text{Re} = \frac{l u}{\mu / \rho}$$

— критерий Рейнольдса. Кинематическая вязкость $\nu = \mu / \rho$ ($\text{см}^2/\text{с}$) характеризует силы вязкости, а скорость u имеет отношение к динамике движения и характеризует инерционные свойства жидкости. Критерий Рейнольдса отражает соотношение между силами инерции и силами вязкости и является важнейшим критерием в гидродинамике вязкой жидкости.

Сравним порядки слагаемых в уравнении (4.24). Последний член велик по сравнению с остальными членами в правой части, потому что

$$\frac{u^2}{l} \ll \frac{u^2 l}{\delta^2} = \frac{u^2}{l} \cdot \frac{l^2}{\delta^2}.$$

Если число Рейнольдса достаточно велико, т.е. если

$$\text{Re} = \frac{\rho l u}{\mu} \sim \frac{l^2}{\delta^2},$$

то порядок последнего члена равен порядку слагаемых слева:

$$\left(\frac{\rho l u}{\mu}\right)^{-1} \cdot \frac{u^2 l}{\delta^2} \sim \frac{\delta^2}{l^2} \cdot \frac{u^2 l}{\delta^2} = \frac{u^2}{l}.$$

В результате вместо исходного уравнения (4.24) можно записать намного более простое, отбрасывая малые слагаемые.

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right).$$

Все слагаемые во втором уравнении импульсов (для y -компоненты скорости) малы по сравнению со слагаемыми, записанными в последнем уравнении. Уравнение для функции α ($\alpha = \alpha^k$ или $\alpha = \vartheta$) также упрощается. Выпишем результат – уравнения стационарного плоского пограничного слоя при течении многокомпонентной газовой смеси:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0;$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) = 0;$$

$$u \frac{\partial \alpha}{\partial x} + v \frac{\partial \alpha}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D \frac{\partial \alpha}{\partial y} \right) = \frac{w}{\rho}.$$

Задача 4.1. Найти форму поверхности покоящейся несжимаемой жидкости в поле силы тяжести.

Решение. Для неподвижной жидкости $\mathbf{v} = 0$, $\nabla_j \sigma_{ij} = -\nabla_j (p \delta_{ij}) = -\nabla_j p$, при наличии только силы тяжести $\sum_k \rho^k f_i^k = \rho g_i$. Уравнение (4.2) принимает вид:

$$-\nabla_i p + \rho g_i = 0.$$

Направим ось z вертикально вверх, тогда

$$\frac{\partial p}{\partial x_1} = \frac{\partial p}{\partial x_2} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial x_3} = \frac{p}{z} = -\rho g,$$

где g – модуль вектора ускорения свободного падения. Интегрирование дает

$$p + \rho g z = \text{const}.$$

Если на свободной поверхности всюду $p = p_0 = \text{const}$, то при этом $z = \text{const}$ – поверхность является горизонтальной плоскостью.

Задача 4.2. Запишите уравнение (4.10) для неподвижной жидкости, учитывая только теплопроводность. Все физические свойства считать постоянными.

Решение. В условиях задачи уравнение (4.10) с учетом формулы (4.18) значительно упрощается.

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \nabla_i (\lambda \nabla_i T).$$

Далее,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + v_i \nabla_i T = \frac{\partial T}{\partial t},$$

так как $\mathbf{v} = 0$. С учетом того, что $\lambda = \text{const}$, записываем окончательно

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla_i (\nabla_i T) = 0,$$

или в более привычной форме

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\lambda}{\rho c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_3^2} \right) = 0.$$

Задача 4.3. Получить уравнение (1.1) непосредственно из фундаментальных уравнений, указав все упрощающие допущения.

Решение. Приняты все упрощения теории Шваба-Зельдовича и дополнительно к ним еще следующие упрощения.

- 1) Температура постоянна, и уравнение энергии не требуется.
- 2) Частица считается неподвижной относительно спутного потока и давление постоянно. Уравнение неразрывности смеси и три скалярных уравнения импульсов тоже не требуются.
- 3) Единственная химическая реакция совершается на поверхности частицы. В уравнении (4.1) правая часть равна нулю.
- 4) Задача решается в условиях сферической симметрии.

Так как $\mathbf{v} = 0$, в силу допущения 2), то единственное уравнение имеет вид

$$\nabla_i (\rho D \nabla_i Y^k) = 0,$$

причем, $\rho = \text{const}$, $\rho D = \text{const}$. Два последних допущения позволяют уравнение (4.1) переписать для функции $c^k = c$, где c — мольная концентрация кислорода. После несложных преобразований получится уравнение (1.1).

Задача 4.4. Запишите тензор вязких напряжений (4.17) в развернутом виде.

Решение.

$$\begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{bmatrix} = 2\mu \begin{bmatrix} \frac{\partial v_1}{\partial x_1} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_2} + \frac{\partial v_2}{\partial x_1} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_3} + \frac{\partial v_3}{\partial x_1} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_1} + \frac{\partial v_1}{\partial x_2} \right) & \frac{\partial v_2}{\partial x_2} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_2} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_3}{\partial x_1} + \frac{\partial v_1}{\partial x_3} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_3}{\partial x_2} + \frac{\partial v_2}{\partial x_3} \right) & \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \end{bmatrix}.$$

$$-\frac{2}{3}\mu \begin{bmatrix} \frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \end{bmatrix} =$$

$$= \mu \begin{bmatrix} \frac{4}{3} \frac{\partial v_1}{\partial x_1} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_3} + \frac{\partial v_3}{\partial x_1} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_1} + \frac{\partial v_1}{\partial x_2} \right) & \frac{4}{3} \frac{\partial v_2}{\partial x_2} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_3} + \frac{\partial v_3}{\partial x_2} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_3}{\partial x_1} + \frac{\partial v_1}{\partial x_3} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_3}{\partial x_2} + \frac{\partial v_2}{\partial x_3} \right) & \frac{4}{3} \frac{\partial v_3}{\partial x_3} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} \right) \end{bmatrix}$$

Задача 4.5. Получить уравнение для кинетической энергии потока. Пренебречь силами вязкости, и из всех массовых сил учесть только силу тяжести.

Решение. Дивергенция тензора напряжений,

$$\nabla_j (\sigma_{ij}) = \nabla_j (-p\delta_{ij} + \tau_{ij}) = -\nabla_i p,$$

так как $\tau_{ij} = 0$. Слагаемое, учитывающее массовые силы,

$$\sum_k \rho^k f_i^k = \sum_k \rho^k g_i = \rho g_i.$$

Запишем теперь уравнение импульсов (4.3) в следующем виде:

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \rho v_j \nabla_j (p v_j) + \rho v_j \nabla_j v_i = -\nabla_i p + \rho g_i.$$

Подчеркнутые слагаемые равны нулю в силу уравнения (4.4). Остающиеся члены умножим на v_i :

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{v_i^2}{2} \right) + \rho v_j \nabla_j \left(\frac{v_i^2}{2} \right) = -v_i \nabla_i p + \rho g_i v_i.$$

Это и есть уравнение для кинетической энергии единицы массы,

$$\frac{v_i^2}{2} = \frac{(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)}{2} = \frac{v^2}{2} \quad (v - \text{модуль скорости})$$

В стационарном одномерном течении, когда изменений во времени нет, а индексы i и j можно просто не писать, имеем:

$$\rho v \frac{d}{dx} \left(\frac{v^2}{2} \right) = -v \frac{dp}{dx} + \rho v \frac{d}{dx} (g_x x).$$

Здесь x – координатная ось, g_x – проекция вектора g на направление оси x . Если ось x ориентировать вертикально вверх по направлению течения, то $g_x = -g$, где g – модуль вектора ускорения свободного падения. Окончательно запишем:

$$\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} + gx = \text{const.}$$

– уравнение Бернулли.

Задача 4.6. Показать, что работа сил вязкости всегда положительна $\Delta = \tau_{ij} \nabla_i v_j > 0$. Воспользоваться формулой (4.17)

Решение.

$$\Delta = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \mu \delta_{ij} \frac{\partial v_\ell}{\partial x_\ell} \frac{\partial v_j}{\partial x_i}.$$

Индексы i и j , очевидно, равноправны, их можно поменять местами, первое слагаемое представим так:

$$\frac{\mu}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\mu}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \frac{\mu}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)^2.$$

Второе слагаемое равно

$$-\frac{2}{3} \mu \frac{\partial v_\ell}{\partial x_\ell} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = -\frac{2}{3} \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right)^2$$

Далее запишем

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{\mu}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)^2 - \frac{2}{3} \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right)^2 = \frac{\mu}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)_{i \neq j}^2 - \\ &+ \frac{\mu}{2} \left(2 \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right)^2 - \frac{4}{3} \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right)^2 = \frac{\mu}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)_{i \neq j}^2 + \frac{4\mu}{3} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right)^2. \end{aligned}$$

Видно, что $\Delta > 0$, если $\mu > 0$. Это означает, что механическая энергия в процессе вязкого трения всегда переходит в тепловую энергию (диссипация механической энергии – рассеяние). Полученный результат можно трактовать несколько иначе: из термодинамики необратимых процессов известно, что $\Delta > 0$, отсюда следует, что коэффициент вязкости $\mu > 0$.

Задача 4.7. Упростить уравнение (4.13), принимая допущения а) – г), указанные в п 4.7.1.

Решение. В рассматриваемом приближении из уравнения (4.13) следует:

$$D \nabla_i X^k = \sum_k X^k X^n (\nabla_i^n - V_i^k) = X^k \sum_n X^n \nabla_i^n - X^k V_i^k \sum_n X^n. \quad (a)$$

Это уравнение умножим на Y^k/X^k и результат просуммируем по k .

$$D \sum_k Y^k \frac{\nabla_i X^k}{X^k} = \sum_k Y^k \sum_n X^n \nabla_i^n - \sum_n Y^k V_i^k \sum_k X^k. \quad (b)$$

Воспользуемся равенствами:

$$\sum_k X^k = 1, \quad \sum_k Y^k = 1, \quad \sum_k Y^k V_i^k = 0.$$

Первые два равенства очевидны, третье следует из определения скорости центра масс,

$$\rho v_i = \sum_k \rho^k v_i^k = \sum_k \rho^k v_i + \sum_k \rho^k V_i^k = \rho v_i + \rho \sum_k Y^k V_i^k.$$

С учетом этих равенств из (b) выразим $\sum_n X^n V_i^n$ и подставим в (a)

$$D\left(\frac{\nabla_i X^k}{X^k} - \sum_n Y^n \frac{\nabla_i X^n}{X^n}\right) = -V_i^k. \quad (c)$$

Из формулы $X^k M^k = Y^k M$, в которой $M = \sum_n X^n M^n$, можно найти, дифференцируя Y^k

$$\frac{\nabla_i Y^k}{Y^k} = \frac{\nabla_i X^k}{X^k} - \sum_n Y^n \frac{\nabla_i X_n}{X^n}.$$

С учетом последнего равенства уравнение (c) переходит в уравнение (4.14). Закон Фика в форме (4.14) выводится из общего уравнения диффузии, а не просто постулируется, как это обычно делают.

Контрольные вопросы

1. Почему в определении средней теплоемкости смеси фигурируют относительные массовые доли?
2. Средняя скорость центра масс $\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_k \rho^k \mathbf{v}^k = \sum_k Y^k \mathbf{v}^k$. Средняя молярная скорость $\mathbf{v}_c = \frac{1}{c} \sum_k c^k \mathbf{v}^k = \sum_k X^k \mathbf{v}^k$. Почему в уравнениях гидродинамики использована скорость \mathbf{v} , а не \mathbf{v}_c ?
3. Каким образом учитывается упрощение e) п.4.8.2 о том, что химическая реакция единственна?
4. Почему в формуле $-\sum_k h_0^k M^k a^k = Q$ записан знак минус?
5. Почему в уравнении энергии (4.3) нет теплового эффекта химических реакций, хотя на первый взгляд кажется, что он должен присутствовать?
6. Тождество $\sum Y^k = 1$ можно использовать как дополнительное уравнение, позволяющее находить одну из концентраций по вычисленным остальным. Но тогда система фундаментальных уравнений оказывается переопределенной. В чем здесь дело?
7. Поясните смысл всех членов уравнений (4.1) – (4.3).
8. Зачем нужны уравнения (4.6) – (4.9)?
9. Что означает термин "процессы переноса"?
10. Поясните физический смысл законов Фика и Фурье.
11. Поясните, что выражают отдельные слагаемые уравнения (4.13)?
12. Что такое вязкое трение?
13. Почему для описания вязких напряжений требовался тензор? Скаляров и векторов недостаточно?

5. НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

В этой главе на основе уравнений, полученных в предыдущей главе, представлены аналитические решения некоторых частных задач, чтобы показать конкретные механизмы взаимодействия физических и кинетических процессов. Конечно, эти задачи имеют и практическое значение. Рассмотрена модель одномерного течения, которая даёт возможность изучить условия самовоспламенения, исходя из баланса тепловыделения в химической реакции и потерь тепла в окружающую среду. Решены две задачи – о скорости распространения ламинарного пламени и о времени сгорания капли топлива. При решении первой задачи наиболее ярко проявляются основные трудности и специфика теории горения. Вторая задача является типичной для диффузионного горения, когда топливо и окислитель вступают во взаимодействие без предварительного перемешивания.

5.1. Тепловое самовоспламенение

5.1.1. Уравнение самовоспламенения

Когда температура и концентрации реагентов изменяются по пространственным координатам так, что эффекты диффузии и теплопроводности проявляются незначительно, то в левой части уравнений (4.22) и (4.23) можно оставить только конвективные слагаемые. Если ещё считать, что параметры течения меняются в основном по одному направлению, а по двум другим эти изменения малы и несущественны, то уравнение энергии (4.23) принимает очень простой вид:

$$\rho v \frac{d\theta}{dz} = w. \quad (5.1)$$

Уравнение для функций α^k аналогично, но в дальнейшем оно не потребуется.

Очень упрощенное уравнение (5.1) имеет иллюстративный характер, но тем не менее оно позволит описать закономерности воспламенения смеси, не претендуя на количественные оценки.

Соответствующая уравнению (5.1) физическая модель может быть представлена в виде длинного канала, на вход которого подается предварительно перемешанная смесь топлива с окислителем. Эта смесь или продукты ее сгорания удаляются с другого конца канала. Примем во внимание, что

$$-\sum h_0^k M^k a^k = Q$$

– тепловой эффект реакций горения (теплота сгорания),

$$w = k_0 c^{(1)} c^{(2)} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

– скорость единственной реакции, пропорциональная концентрациям исходных реагентов (реагент 1 – топливо, 2 – окислитель) и зависящая от температуры по закону Аррениуса (k_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации), T_0 – начало отсчета температуры.

Концентрации зависят от температуры в соответствии с уравнением состояния, так что

$$c^k(T) = \frac{c_0^k T_0}{T}, \quad (k = 1, 2).$$

С учетом сказанного можно получить из уравнения (5.1) после простых, но громоздких преобразований следующее уравнение:

$$\frac{d\theta}{dy} = \beta \bar{c}^{(1)} \bar{c}^{(2)} \frac{1}{\theta^2} e^{-1/\theta}, \quad (5.2)$$

где введены обозначения:

$$y = z \frac{S}{V}, \quad \theta = \frac{RT}{E};$$

$$\beta = \frac{V}{S} \left(\frac{RT_0}{E} \right)^3 \frac{Q k_0 c_0^{(1)} c_0^{(2)}}{T_0 c v};$$

$$\bar{c}^{(k)} = \frac{c^{(k)}}{c_0^{(k)}}, \quad k = 1, 2,$$

S – поверхность, V – объем канала, в котором совершается процесс.

Уравнение (5.1), как уже было отмечено, чрезвычайно сильно упрощено, в частности, оно не учитывает очевидный и очень существенный факт: наряду с тепловыделением в ходе химических реакций имеет место теплоотвод от стенок канала в окружающую среду. Принимаем, что отвод тепла пропорционален разности температур стенок канала T_c и газовой смеси T , коэффициент пропорциональности α , называемый коэффициентом теплоотдачи, считаем постоянным по длине канала. После такого уточнения в уравнении (5.2) появится дополнительное слагаемое в правой части:

$$\frac{d\theta}{dy} = \beta [\bar{c}^{(1)} \bar{c}^{(2)} \frac{1}{\theta^2} e^{-1/\theta} - \alpha(\theta - \theta_c)], \quad \alpha = \frac{a}{c_p v \beta}, \quad \theta_c = \frac{RT_c}{E}. \quad (5.3)$$

Вследствие сильной зависимости скорости химической реакции от температуры процесс воспламенения горючей смеси развивается в форме взрыва. Взрыв возможен по разным причинам. Во-первых, в цепных реакциях горения, даже в изотермических условиях, число активных промежуточных частиц увеличивается пропорционально их наличному количеству, т.е. экспоненциально, если не учитывать процессы их гибели. (В п. 3.2.2 обсуждали концентрационные пределы цепного взрыва.) Во-вторых, в ходе экзотермических реакций горения выделяется тепло, которое частично уходит в окру-

жающую среду, а частично затрачивается на нагрев смеси; в результате скорость реакций может быстро возрастать (тепловой взрыв). Ясно, что в реальных условиях имеют место оба фактора.

В дальнейшем будет идти речь о тепловом взрыве. Так как внешние источники тепла отсутствуют, то говорят также о тепловом самовоспламенении.

Если интересоваться только балансовыми соотношениями между подводом и отводом энергии в топочной камере, то можно выявить некоторые общие закономерности, имеющие отношение к воспламенению и погасанию, а также к распространению пламени. Это позволит организовать процесс так, чтобы интенсифицировать воспламенение от посторонних источников и стабилизировать зону воспламенения на определенном расстоянии от горелки.

5.1.2. Постановка задачи

Уравнение (5.3) должно быть дополнено очевидным начальным условием:

$$y = 0, \theta = \theta_0 = RT_{вх}/E,$$

где $T_{вх}$ — температура на входе в реакционный объем.

Величины θ , $c^{-(1)}$ и $c^{-(2)}$ неизвестны. Поэтому к уравнению (5.3), строго говоря, нужно добавить уравнения баланса масс для топлива, окислителя и продуктов сгорания. Фактически можно ограничиться одним уравнением баланса массы, например топлива, так как массы реагентов связаны между собой стехиометрическими соотношениями и известным коэффициентом избытка окислителя. Если использовать эту изложенную в общих чертах схему, то можно получить два уравнения с двумя неизвестными, например θ и $c^{-(1)}$.

Но целесообразно еще больше упростить задачу, положив $c^{-(1)} = c^{-(2)} = 1$. Это условие означает, что концентрации топлива и окислителя меняются мало, отсутствует выгорание топлива. До сечения, при котором начинается бурное развитие химической реакции, это верно. По мере дальнейшего развития процесса $c^{-(1)}$ и $c^{-(2)}$ будут существенно уменьшаться. Если ограничиться вопросом: при каких условиях наступает самовоспламенение? — т.е., если не интересоваться параметрами потока после самовоспламенения, то можно считать выгорание несущественным фактором.

Итак, задача сформулирована: решить уравнение (5.3) при начальном условии — $\theta(0) = \theta_0$.

По решению задачи, зависящему от четырех параметров — θ_0 , β , α , θ_c можно судить о самовоспламенении. Конечно, эту задачу нетрудно решить численным методом. Однако сначала выполним качественный анализ, модифицируя известный способ Н.Н. Семенова.

5.1.3. Графическое решение уравнения (5.3)

Если правая часть уравнения (5.3) не больше нуля, то температура смеси не будет увеличиваться по мере продвижения по каналу, самовоспламенение невозможно. В противном случае, при $d\theta/dx > 0$, можно ожидать, что при некотором значении x произойдет резкий подъем температуры, так как зависимость тепловыделения от температуры очень сильная. Итак, по правой части уравнения (5.3) можно судить о характере решения. Граница между двумя качественно различными типами решения определяется алгебраическим уравнением

$$f(\theta) = f_1(\theta) - f_2(\theta) = \frac{1}{\theta^2} e^{-1/\theta} - \alpha(\theta - \theta_c) = 0. \quad (5.4)$$

Задачу можно трактовать как нестационарную, положив формально, что x — время. Поведение решения уравнения (5.3) определяется линейным членом разложения функции $f(\theta)$ в ряд Тейлора в окрестности корня уравнения $f(\theta) = 0$. Развивая эту концепцию, придём к анализу устойчивости решения уравнения (5.3) в линейном приближении. Ясно, что при любом другом подходе к задаче без элементарных понятий теории устойчивости не обойтись.

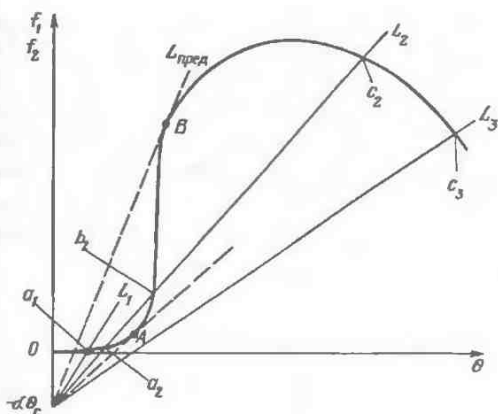


Рис. 5.1

Перейдем к графическому анализу уравнения (5.4).

Очевидно, функции f_1 и f_2 имеют физический смысл при $\theta > 0$. На рис. 5.1 изображена функция $f_1(\theta)$ при $\theta > 0$ и лучи L — прямые $f_2(\theta)$ при $\theta > 0$. Положение луча определено температурой стенок канала θ_c и коэффициентом теплоотдачи a . Для простоты положим $a\theta_c = \text{const}$, тогда всевозможные лучи будут выходить из одной точки $(0, -a\theta_c)$. При таком упрощении результаты анализа не изменятся. Точка пересечения луча L с кривой $f_1(\theta)$ и есть реше-

ние уравнения (5.3), отвечающее состоянию, при котором тепловыделение равно теплотерям. Рассмотрим три типичных случая взаимного расположения луча и кривой.

Луч L_1 . Точка c_1 — решение уравнения (5.4). Если температура окажется немного меньше, чем $\theta(c_1)$, то $f_1 > f_2$ — тепловыделение превышает потери, и температура возрастет до $\theta(c_1)$. Если же, наоборот, температура окажется больше $\theta(c_1)$, то она уменьшится до $\theta(c_1)$. Таким образом, c_1 — устойчивый корень уравнения (5.3); состояние c_1 в действительности реализуется. Устойчивость надо понимать как устойчивость в малом: при малых отклонениях от устойчивой точки система возвращается в эту точку.

Луч L_2 . Здесь имеется три точки пересечения луча с кривой f_1 . Таким же способом, как и в предыдущем случае, легко показать, что точки a_2 и c_2 — устойчивые, а b_2 — неустойчивая точка. Но точка c_2 никогда не может быть достигнута, так как при постепенном подъеме температуры система не может миновать состояние a_2 , а достигнув его, уже не сможет уйти в другое состояние, в том числе в состояние c_2 . В этом случае говорят, что начальное условие $\theta = \theta_0$ не принадлежит области влияния устойчивого корня.

Луч L_3 . Здесь одна устойчивая точка c_3 , и фактически этот случай не отличается от предыдущего.

Итак, при любых расположениях луча относительно кривой имеется один достижимый устойчивый корень алгебраического уравнения (5.4), физическое состояние, определяемое этим уравнением, единственно. Но в одних случаях устойчивая точка расположена на ветви $0 - A$, включающей точки от $\theta = 0$ до $\theta = \theta(A)$, в других случаях — на ветви $B - \infty$, от точки B до точки $\theta = \infty$. Ветвь $0 - A$ отвечает медленному окислению, так как этой ветви принадлежит точка $\theta = 0$. Ветвь $B - \infty$ отвечает быстрому реагированию, самовоспламенению. Итак, луч $L_{\text{пред}}$ характеризует условие самовоспламенения. Положение этого луча определено, очевидно, двумя уравнениями:

$$f_1 = f_2, \quad df_1 / d\theta = df_2 / d\theta. \quad (5.5)$$

Отсюда находим после простых преобразований:

$$\frac{1}{\theta^2} \exp(-1/\theta) = \frac{\alpha\theta^2}{1-2\theta}; \quad (5.6)$$

$$3\theta^2 - (1-2\theta_c)\theta + \theta_c. \quad (5.7)$$

Так как левая часть уравнения (5.6) всегда положительна, то и правая должна быть положительной. Отсюда следует ограничение: $\theta < 1/2$, накладываемое на диапазон измерения температур. Иными словами, при $\alpha > 0$ нужно анализировать восходящую ветвь кривой $f_1(\theta)$.

Если уравнения (5.5) определяют луч $L_{\text{пред}}$, то они же определяют еще один луч и еще одну точку на кривой f_1 (на рис. 5.1 точка B характеризуется

теми же уравнениями, что и точка A). Поэтому, если корни уравнения (5.7) действительны, то надо выбрать меньший. Но может оказаться, что точки A вообще не существует: луч не может касаться кривой. В этом случае корни уравнения (5.7) будут комплексными, и самовоспламенение невозможно.

Меньший корень уравнения (5.7)

$$\theta_{np} = \frac{1}{6} \left[(1 + 2\theta_c) - \sqrt{(1 + 2\theta_c)^2 - 12\theta_c} \right]. \quad (5.8)$$

Подкоренное выражение отрицательно, если θ_c удовлетворяет неравенствам:

$$0,134 \approx 1 - \sqrt{3}/2 < \theta_c < 1 + \sqrt{3}/2 \approx 1,866$$

С учетом ограничения $\theta < 1/2$ получается, что самовоспламенение невозможно, если $\theta_c > 0,134$. Если же это условие не соблюдается, то самовоспламенение возможно при

$$\alpha < \alpha_{np} = \frac{1}{\theta_{np}^4} (1 - 2\theta_{np}) e^{-1/\theta_{np}}, \quad (5.9)$$

где θ_{np} должно быть вычислено по формуле (5.8). Равенство (5.9) следует из формулы (5.6).

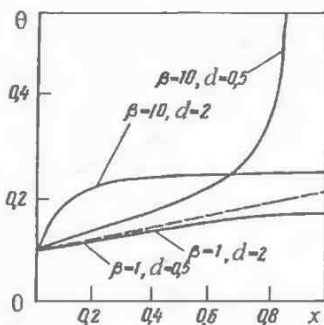


Рис. 5.2

Условие (5.6) является необходимым, но недостаточным: возможность воспламенения может не реализоваться, так как смесь может покинуть канал прежде, чем она могла бы воспламениться, двигаясь по бесконечно длинному каналу. Это потому, что качественная теория не учитывает начальную температуру смеси θ_0 . На рис. 5.2 представлены результаты численного решения задачи при $\theta_c = 0,11213$, $\theta_0 = 0,03176$ и различных значениях параметра β (см. уравнение (5.3)) и α . Расчеты по формулам (5.8), (5.9) по данным, соответствующим кривой " $\alpha = 0,5, \beta = 1$ ", указывают на возможность воспламенения, но численные расчеты уточняют этот результат: возможность в данном случае не реализуется.

5.2. Ламинарное пламя

5.2.1. Математическая формулировка задачи

Дополнительно к упрощениям а) – ж) п. 4.8.2 считаем течение одномерным, а химическую реакцию мономолекулярной: из исходного реагента 1 образуется конечный продукт 2. Скорость расходования реагента 1 с удельной скоростью $k_0 = AT^\alpha \exp(-E/RT)$ равна

$$\frac{Ap}{R} T^{\alpha-1} e^{-E/RT} Y = w(T, Y). \quad (5.10)$$

Здесь $Y = Y_1$ ($Y_2 = 1 - Y_1$). Таким образом, рассматриваем фиктивное вещество, являющееся и топливом и окислителем, а не просто идеально перемешанную смесь топлива с окислителем. Более сложные реакции можно изучать, обобщая результаты, которые будут получены для мономолекулярной реакции. Для любой реакции, протекающей в одну стадию, концентрации реагентов определяются через концентрацию одного из них, так что можно ограничиться одним уравнением неразрывности для компонента, уравнением неразрывности для смеси в целом и уравнением энергии. Формула (5.10) в случае произвольной одностадийной реакции будет более сложной, но в любом случае в правой части уравнений будет функция $w(T, Y)$.

Итак, в соответствии с принятыми упрощениями рассмотрим стационарное движение горючего по прямому изолированному бесконечно длинному каналу (рис. 5.3). Так как потери тепла отсутствуют и движение совершается из бесконечно удаленной точки,

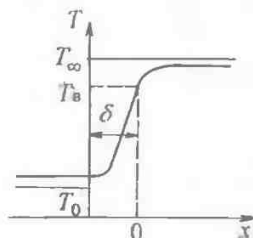


Рис. 5.3

то температура будет постепенно возрастать. Зависимость скорости реакции от температуры сильно нелинейна, поэтому при медленном росте температуры по мере продвижения по каналу она достигает такого значения, при котором скорость реакции резко

возрастает и совершается бурное реагирование. В некоторой узкой зоне происходит почти полное превращение исходного реагента в конечный продукт. Эта зона и есть пламя. Заменяя узкую зону пламени поверхностью, приходим к понятию фронта пламени (фронта горения). Фронт пламени есть поверхность сильного разрыва, на которой химический состав и все гидродинамические параметры меняются скачком. Но в последующем изложении имеются в виду не условные скачкообразные, а действительные плавные изменения параметров. При этом фронт пламени обозначает сечение, в котором начинается бурная реакция. Фронт — условная граница: слева реакция развивается

очень медленно, справа она совершается интенсивно и поэтому быстро устанавливается равновесие.

Фронт пламени никогда не бывает неподвижным относительно частиц горячего, но если скорость течения по величине равна скорости движения фронта, то последний будет неподвижным относительно неподвижного наблюдателя. Стационарная теория изучает неподвижное пламя, а скорость течения, равная по величине скорости движения фронта, есть основная величина, подлежащая расчету. Вектор скорости движения фронта перпендикулярен поверхности фронта, эту скорость называют нормальной скоростью пламени.

Для одномерного течения в силу уравнения (4.1) $m = \rho v = \text{const}$. Величина m – плотность потока массы или массовая скорость течения, т.е. массовая нормальная скорость пламени, которая является задачей расчета.

Пусть неподвижный фронт имеет координату $x = 0$. Температуру при $x = 0$ обозначим посредством T_B (температура воспламенения). При $x = -\infty$ реакция еще не начиналась, при $x = +\infty$ она уже завершена.

$$\left. \begin{aligned} x = -\infty, \quad T = T_0, Y = 1 \\ x = +\infty, \quad T = T_\infty, Y = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.11)$$

Выбираем начальную температуру смеси в качестве стандартной T_0 . При $x = +\infty$ наступает химическое равновесие: градиенты температуры и концентрации равны нулю.

$$x = +\infty, \quad dT/dx = 0, \quad dY/dx = 0. \quad (5.12)$$

Из этого условия следует соотношение

$$T_\infty = T + Q/c_p, \quad (5.13)$$

где Q – тепловой эффект при постоянном давлении, c_p – теплоемкость, одинаковая для исходного и конечного продуктов реакции. Формула (5.13) означает, что все выделяющееся при реакции тепло идет на повышение температуры смеси, так как смесь идеально изолирована от окружающей среды.

Запишем выражения для функций $\alpha^{(1)}$ и ϑ , фигурирующих в уравнениях (4.22) и (4.23); в рассматриваемом случае мономолекулярной реакции $\alpha^{(1)} = -1, \alpha^{(2)} = 1, M^{(1)} = M^{(2)} = 1,$

$$\alpha^{(1)} = -Y, \alpha^{(2)} = 1 - Y, \vartheta = \frac{c_p(T - T_0)}{h_0^{(1)} - h_0^{(2)}} = \frac{c_p(T - T_0)}{Q}.$$

С учетом краевых условий (5.11), (5.12) и формулы (5.13) имеем:

$$\begin{aligned} x = -\infty, \quad \vartheta = 0, \alpha^{(2)} = 0; \\ x = +\infty, \quad \vartheta = 1, \alpha^{(2)} = 1. \end{aligned}$$

Уравнения для функций ϑ и $\alpha_2^{(2)}$ одинаковы (так же как (4.23) и (4.22)), краевые условия для них также одинаковы. Поэтому $\alpha_2^{(2)} = \vartheta$, т.е.

$$1 - Y = \frac{c_p(T - T_0)}{Q}. \quad (5.14)$$

В формуле (5.10) можно исключить Y , используя формулу (5.14), так что $w = w(T, Y) = w(T)$, и задача сводится к решению только одного уравнения для температуры. Используем уравнение (4.11). Учтем, что $c_p = \text{const}$, $\rho D = \text{const}$. После несложных преобразований получится уравнение

$$\rho v c_p \frac{dT}{dx} - \rho D c_p \frac{d^2T}{dx^2} = Q \cdot w(T).$$

Так как $\lambda / (\rho D c_p) = 1$ (см. упрощение д) п. 4.8.2.), то запишем окончательно уравнение энергии ($\rho v = m$):

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} - m c_p \frac{dT}{dx} + Q w(T) = 0. \quad (5.15)$$

Краевые условия для этого уравнения – (5.11), (5.12), т.е.

$$\left. \begin{aligned} x = -\infty, \quad T = T_0, \\ x = +\infty, \quad T = T_\infty, \quad dT/dx = 0. \end{aligned} \right\} \quad (5.16)$$

В уравнении (5.15) первое слагаемое учитывает передачу тепла теплопроводностью, второе – конвекцией и третье – выделение тепла в химической реакции.

Задача сформулирована: найти такое число m , при котором дифференциальное уравнение (5.12) удовлетворяет краевым условиям (5.13).

5.2.2. Решение задачи (5.15) – (5.16)

Обычно имеют дело с такими задачами, когда число дополнительных условий равно порядку уравнения, причем, все коэффициенты в уравнении и в условиях известны. Здесь же параметр задачи – массовая скорость горения m – является неизвестным коэффициентом уравнения, но мы располагаем не двумя, а тремя краевыми условиями. "Лишнее" условие дает возможность найти коэффициент m в уравнении (5.15).

Уравнение (5.15) нелинейно, его точное решение неизвестно. По методу Я.Б.Зельдовича можно получить приближенное аналитическое решение. Для этого нужно вместо уравнения (5.15) решать укороченные уравнения, которые получаются, если в (5.15) отбрасывать тот или иной член. Область изменения аргумента x разделим на две зоны, границы между ними: $x = 0$, $T = T_B$

* В процессе теплопроводности тепло передаётся от горячей к ещё невоспламенившейся части смеси. Такой процесс сравнительно медленного горения называется дефлаграцией. Возможен и совсем другой механизм распространения горения, связанный с ударными волнами. Ударная волна вызывает при своём перемещении в газе его нагревание – температура газа позади волны оказывается выше, чем впереди неё. Если интенсивность волны достаточно велика, то вызываемое ею повышение температуры может привести к тому, что в этом месте начнётся горение. Ударная волна при своём движении будет как бы поджигать топливно-воздушную смесь, горение будет распространяться со скоростью, равной скорости волны, – намного быстрее, чем при обычном горении. Такой механизм распространения горения называется детонацией.

(рис. 5.3). Зона I – зона прогрева, зона II – зона реакции. Можно считать, что в зоне I, при $T < T_B$, реакция не идет, и только при $T = T_B$ реакция начинается и очень быстро заканчивается. В зоне II температура меняется слабо; смесь входит в зону и выходит из нее практически при одинаковой температуре. На основании сказанного в зоне I можно пренебречь третьим слагаемым в уравнении (5.15), а в зоне II – вторым, конвективным, слагаемым.

Для зоны прогрева имеем линейное уравнение:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - mc_p \frac{dT}{dx} = 0.$$

Краевые условия возьмем следующие:

$$X = -\infty, T = T_0; x = 0, T = T_B.$$

Решение этой задачи:

$$T = T_0 + (T_B - T_0) \exp(mc_p x / \lambda).$$

Отсюда находим

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = \frac{mc_p}{\lambda} (T_B - T_0). \quad (5.17)$$

Для зоны реакции имеем нелинейное уравнение:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + QF(T) = 0. \quad (5.18)$$

Чтобы использовать все условия (5.16), запишем для уравнения (5.18):

$$X = +\infty, dT/dx = 0, T = T_\infty. \quad (5.19)$$

Уравнение (5.18) допускает следующее преобразование:

$$\frac{dT}{dx} \equiv g, \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{dg}{dx} = \frac{dg}{dT} \cdot g = \frac{1}{2} \frac{dg^2}{dT}; \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 = -\frac{2Qw(T)}{\lambda}.$$

Решение уравнения (5.18) относительно функции $(dT/dx)^2$:

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)^2 = -\int_{T_B}^T \frac{2Qw(T)}{\lambda} dT + \left(\frac{dT}{dx} \right)^2_{x=0}.$$

С учетом условий (5.19) получаем отсюда

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)^2_{x=0} = \frac{2Q}{\lambda} \int_{T_B}^{T_\infty} w(T) dT. \quad (5.20)$$

Из физических соображений ясно, что градиент температуры является непрерывной функцией от x . Сравнивая формулы (5.17) и (5.20), находим

$$m^2 = \frac{2Q\lambda}{c_p^2 (T_B - T_0)^2} \int_{T_B}^{T_\infty} w(T) dT.$$

В этом выражении температура воспламенения T_B остается неопределенной. Ее заменяют известными величинами: в знаменателе вместо T_B пишут

T_{∞} , а в нижнем пределе интеграла – T_0 . Основанием такого упрощения является все тот же неоднократно используемый факт сильной зависимости скорости реакции от температуры: почти вся величина интеграла получается интегрированием по интервалу (T_B, T_{∞}) , а интервал (T_0, T_B) можно не учитывать. После указанных замен дробь перед интегралом можно преобразовать с учетом формулы (5.10) и получить окончательно:

$$m^2 = \frac{2\lambda}{Q} \int_{T_0}^{T_0 + \frac{Q}{c_p}} w(T) dT. \quad (5.21)$$

Частный случай формулы (5.21). Если скорость химической реакции считать постоянной, то из (5.21) следует более простая формула:

$$m^2 = \frac{2\lambda}{c_p} w.$$

Нормальная скорость распространения пламени

$$v_n = \frac{m}{\rho} = \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{2\lambda}{c_p} w}. \quad (5.22)$$

Этот результат с точностью до несущественного сомножителя $\sqrt{2}$ отличается от формулы, которая получается гораздо более простым путем, чем это было сделано выше (см. задачу 5.1). Но формула (5.22) точнее. Кроме того, ясен её физический смысл и ограниченность результата.

Формула (5.22) должна давать численную оценку величины скорости ламинарного пламени, при этом скорость реакции w нужно вычислять при температуре, которая устанавливается в продуктах сгорания. На практике оказывается, что значение w является неопределенным. Кроме допущения об однокомпонентном горючем, нужно принять во внимание все трудности экспериментального определения w (см. параграф 3.2). Поэтому, формулу (5.22) используют для оценки скорости химической реакции w по экспериментальным значениям нормальной скорости пламени v_n . При типичных значениях ρ , λ , c_p и w нормальная скорость $v_n \sim 100$ см / с, а $\delta \sim 0,01$.

5.3. Горение капли однокомпонентного топлива

Модель горения капли. Рассмотрим горение одиночной капли жидкого топлива в безграничной атмосфере окислителя. Принимаем следующие упрощения:

- 1) Все упрощения теории Шваба-Зельдовича (см. параграф 7.1).
- 2) Конвективное движение окислителя отсутствует.
- 3) Температура капли всюду одинакова и равна температуре конденсации паров топлива T_s .

При движении капель жидкого топлива в топочной камере их относительная скорость по отношению к скорости несущего потока мала. В системе

отсчёта, связанной с несущим потоком, каплю можно считать неподвижной. Это является обоснованием упрощения 2). Все подводимое к капле тепло расходуется на её подогрев до температуры насыщения T_s и испарение. Экспериментально установлено, что доля тепла на подогрев мала, и поэтому упрощение 3) также является обоснованным.

С учетом принятых допущений задача сферически симметрична: имеет значение только одна пространственная координата – расстояние от центра капли (рис. 5.4).

Температура конденсации жидкого топлива ниже температуры воспламенения его паров. Сначала происходит испарение жидкости, а затем пары реагируют с окислителем. Горение протекает в газовой фазе. Пары движутся от капли, а навстречу им – окислитель. Имеется сферическая поверхность, на которой топливо и окислитель находятся в стехиометрическом соотношении (фронт пламени). В сравнительно узкой шаровой области, расположенной по обе стороны от фронта, протекает химическая реакция (реакционная зона). Такова исходная модель. В действительности из-за действия подъемной силы форма пламени и вообще поля концентраций и температуры не обладают сферической симметрией. В одномерной постановке форму пламени рассчитать нельзя. Приходится ограничиваться расчетом суммарных эффектов, таких как полный поток массы с поверхности капли.

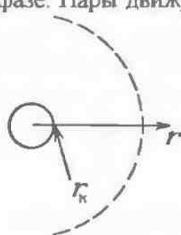


Рис. 5.4

Массовая скорость горения. Из всех упрощений теории Шваба-Зельдовича предположение о стационарности требует особого обсуждения. Жидкое топливо испаряется с поверхности капли, и ее радиус с течением времени уменьшается. Этот процесс явно нестационарен. Но на основании экспериментальных данных можно считать, что постоянно количество топлива, покидающее каплю в единицу времени, это то же самое упрощение, что и в задаче о горении частицы твердого топлива (п. 1.2.1). Итак,

$$m = 4\pi(r^2 \rho v)_k = \text{const.}$$

Индексом k помечаем параметры, относящиеся к поверхности капли.

Первое уравнение системы (4.4) для стационарного течения в случае сферической симметрии записывается так:

$$\frac{d}{dr}(r^2 \rho v) = 0.$$

Очевидно, два последних уравнения эквивалентны; экспериментальный факт соответствует стационарному уравнению неразрывности.

$$m = 4\pi^2 \rho v = 4\pi(r^2 \rho v)_k = \text{const.} \quad (5.23)$$

На этом основании и в других уравнениях опускают нестационарные слагаемые.

Итак, задачу можно рассматривать как стационарную в том смысле, что соблюдается условие (5.23) и что время в дифференциальных уравнениях выступает просто как параметр (квазистационарное приближение). Задача заключается в расчете неизвестного числа m – скорости испарения с поверхности капли – скорости горения капли.

Время сгорания. Когда скорость горения будет определена, то основная расчетная величина – время полного сгорания капли – найдется интегрированием уравнения

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} \rho_k r_k^3 \right) = m, \quad (5.24)$$

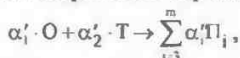
которое выражает тот факт, что уменьшение массы капли обусловлено потоком массы с ее поверхности ($\rho_k = \text{const}$ – плотность жидкого топлива). Начальное условие: при $t = 0$ $r_k = r_{k,0}$. Отсюда находим:

$$-\frac{4\pi}{3} \rho_k (r_k^3 - r_{k,0}^3) = mt.$$

Время полного сгорания t_Γ определяется из последнего равенства при $r_k = 0$.

$$t_\Gamma = -\frac{4\pi}{3} \rho_k r_{k,0}^3 \cdot \frac{1}{m}. \quad (5.25)$$

Уравнение горения. Запишем реакцию горения в виде:



где O – окислитель, $i = 1$; T – топливо, $i = 2$; Π_i – продукты горения, $i = 3, 4, \dots, m$.

Если уравнение (4.22) для функции

$$\alpha_1 = \frac{-Y_1}{M_1 a_1}$$

вычтешь из уравнения (4.23) для функции

$$\alpha_T = \frac{c_p (T - T^0)}{Q},$$

то для функции

$$\beta = \alpha_T - \alpha_1 = \frac{c_p (T - T^0)}{Q} + \frac{Y_1}{M_1 a_1}$$

получится уравнение:

$$\rho v \frac{d\beta}{dr} - \frac{1}{r^2} \left(\rho D r^2 \frac{d\beta}{dr} \right)$$

Здесь введено обозначение:

$$Q = h_1^0 a_1' M_1 + h_2^0 a_2' M_2 - \sum_{i=3}^m h_i^0 a_i' M_i$$

– тепловой эффект реакции при постоянном давлении. Учтено условие сферической симметрии и принято $\rho D = \text{const}$. Введем параметр $m = 4\pi r^2 \rho v$ и перепишем последнее уравнение в другом виде:

$$\frac{d\beta}{dr} - \frac{4\pi\rho D}{m} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\beta}{dr} \right) = 0. \quad (5.26)$$

Краевые условия. Окислитель реагирует в зоне реакции и не доходит до поверхности капли, Y_1 при $r = r_k$ равно нулю. В качестве стандартной температуры выберем температуру насыщения, $T_0 = T_S$. Тогда

$$\beta_{r=r_k} = \beta_k = 0.$$

Не только концентрация $Y_1 = 0$ у поверхности, но и градиент этой величины равен нулю, так как на поверхности окислитель не расходуется, поток к поверхности равен нулю.

$$\left(\frac{dY_1}{dr} \right)_k = 0.$$

Далее запишем, что количество тепла, подводимое к капле теплопроводностью, полностью расходуется на испарение:

$$4\pi r_k^2 \lambda \left(\frac{dT}{dr} \right)_k = mL, \quad (5.27)$$

где L – теплота испарения единицы массы.

Два последних условия различны: градиент концентрации у поверхности равен нулю, а градиент температуры отличен от нуля. Поэтому нельзя говорить о подобии полей температуры и концентрации.

Имеется возможность записать для функции β :

$$\left(\frac{d\beta}{dr} \right)_k = \frac{mLc_p}{4\pi r_k^2 \lambda Q}.$$

Кроме этих двух условий запишем еще одно условие, отражающее влияние внешней среды на изучаемый процесс:

$$\beta|_{r=\infty} = \beta_\infty = \frac{c_p(T_\infty - T_S)}{Q} + \frac{Y_{1,\infty}}{M_1 a_1'}.$$

(Индексом ∞ помечены параметры вдали от капли.)

Расчет скорости горения. Итак, имеем линейное однородное уравнение второго порядка (5.26) с тремя краевыми условиями. Здесь, как и в теории ламинарного пламени, дело сводится к расчёту одного числа – постоянной скорости горения m . Она должна быть такой, чтобы были удовлетворены все три крайних условия. Но, в отличие от ламинарного пламени, ни в уравне-

нии, ни в краевых условиях нет ничего, имеющего отношение к кинетике химической реакции. Решение не должно зависеть от кинетических факторов, оно определяется только диффузией и теплопроводностью. Горение капли – диффузионное горение. Обратим внимание также и на то, что после решения поставленной задачи функции α_1 и ϑ останутся неопределенными; поля концентраций и температуры рассчитать нельзя.

Замена аргумента

$$\xi = \frac{l}{r}, \quad l = \frac{m}{4\pi\rho D},$$

преобразует уравнение (5.27) и краевые условия:

$$\frac{d\beta}{d\xi} + \frac{d^2\beta}{d\xi^2} = 0;$$

$$\xi = \xi_k, \quad \beta = \beta_k = 0, \quad d\beta/d\xi = -L/q;$$

$$\xi = 0, \quad \beta = \beta_\infty.$$

Используя первые два краевых условия (при $\xi = \xi_k$), найдем

$$\beta = \frac{L}{Q} (e^{\xi_k} - 1).$$

Далее нужно использовать оставшееся условие (при $\xi = 0$) и перейти к аргументу r . После преобразований получим

$$m = 4\pi\rho D \cdot r_{к0} \cdot \ln \left[1 + \frac{1}{L} \left(c_p (T_\infty - T_S) + \frac{QY_{1,\infty}}{a'_1 M_1} \right) \right]. \quad (5.28)$$

Формулы (5.25) и (5.28) дают возможность оценить время полного сгорания капли топлива в зависимости от режимных параметров и физических свойств топлива. Отметим, что время сгорания зависит от квадрата начального радиуса капли; зависимость от температуры и концентрации окислителя вдали от капли – логарифмическая.

5.4. Кипящий слой

Пусть слой из твердых частиц, например, из металлических шариков, продувается снизу вверх потоком газа, который подается через поддерживающую решётку (рис.5.5). При малых скоростях газа частицы останутся неподвижными, а газ пройдет в промежутках между ними (фильтрация). Газ за счёт сил трения стремится приподнять частицы. Если скорость газа постепенно увеличивать, то наступит момент, когда сила тяжести станет равна силе трения. При дальнейшем увеличении скорости газа можно представить, что все частицы начнут двигаться вверх с одинаковой скоростью. Однако этого не происходит. На деле слой лишь приподнимается, как бы вскипает, и скорость газа в пространстве между частицами уменьшается настолько, что

силы, действующие на частицы, оказываются уравновешенными. При этом средняя скорость частиц равна нулю, но имеется их неупорядоченное, хаотическое движение (взвешенный или кипящий или псевдооживленный слой). При дальнейшем увеличении скорости газ увлекает частицы за собой и слой перестаёт существовать (пневмотранспорт).

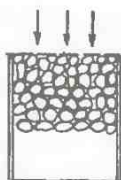


Рис. 5.5

Кипящий слой получил широкое распространение в химической, металлургической, пищевой, фармацевтической промышленности. В кипящем слое происходит интенсивное перемешивание, хорошо развита поверхность контакта газа с частицами, близкие к изотермическим условия обеспечивают равномерность работы отдельных частей аппарата.

Схема топки с кипящим слоем изображена на рис. 5.6.

Дадим её краткое описание. В топке над пронизываемым дном находится мелкозернистый инертный материал — зола и известняк или доломит, которые служат в качестве теплоносителя, а также для связывания образующихся при горении оксидов серы. Через слой инертного материала проходит воздух 1, необходимый для сжигания угля и псевдооживления слоя. Уголь 3 или известняк или доломит 4 дозируются в воздушный поток 2 и вдуваются в слой.

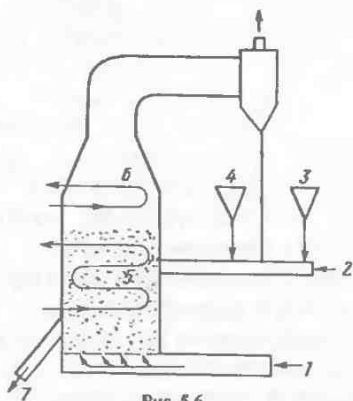


Рис. 5.6

Тепло, выделяющееся при сжигании, отводится через теплообменные поверхности 5 и 6, расположенные в слое и над ним. Отходящий газ очищается от пыли и вновь подаётся в слой. Зола вместе с инертным материалом и часть несгоревшего угля выгружаются через трубу 7.

Имеется много инженерных проблем, которые сдерживают широкое применение топок с кипящим слоем, таких как разработка хорошей конструкции системы топливоподачи, технология растопки, конструкция газораспределительной решётки и др.

В зависимости от скорости газа и свойств частиц и газа в кипящем слое возможны разные режимы. В режиме однородного псевдооживления поток распределён по сечению слоя практически равномерно. Почти все частицы

* Бородюла В.А., Виноградов Л.М. Сжигание твёрдого топлива в псевдооживленном слое. М.: Наука, 1980.

находятся внутри слоя, который имеет чёткую верхнюю границу. Над ней концентрация частиц значительно ниже, чем в слое ("пар" над поверхностью "жидкости"). На поверхности могут образовываться поперечные волны, инородные тела могут плавать на поверхности; вообще, кипящий слой обладает многими свойствами жидкостей, поэтому – псевдооживленный слой.

Но чаще реализуются другие режимы, слой редко бывает однородным. При достаточно большой скорости воздуха у распределительной решётки возникают фонтанчики, которые передвигают некоторые твёрдые частицы, а сами теряют энергию и затухают (как газовые струи при истечении в газ). Если это происходит вблизи решётки, то можно говорить об однородном псевдооживлении. Но струи могут увлекать некоторые частицы за собой и нести их до верхней границы слоя. Это – фонтанирующий слой. При ещё большей скорости газа фонтан теряет устойчивость, образуется неоднородный кипящий слой или же происходит унос всех частиц из аппарата.

Прогресс в технологии сжигания в кипящем слое трудно представить без теоретического анализа процессов. Известна теория, основанная на представлении о случайных движениях частиц и использующая кинетическую теорию газа^{*}. С позиций механики сплошных сред гидродинамические уравнения нужно уточнить, записать их для двухфазной многокомпонентной среды. Они будут ещё более сложными^{**}. Появятся дополнительно к уравнениям сохранения ещё уравнения, учитывающие перенос импульса и энергии хаотического движения. Потребуется учесть межфазный теплообмен, работу сил межфазного взаимодействия, процессы разрушения и слипания частиц, закономерности движения отдельных частиц и множество других факторов. К настоящему времени проблемы теории кипящего слоя не разрешены с достаточной для практического применения полнотой. И как обычно в подобных ситуациях ограничиваются эмпирическими формулами.

Задача 5.1. Найти нормальную скорость распространения пламени из анализа размерностей физических величин (Малляр и Ле-Шателье).

Решение. В узкой зоне δ (см рис 5.3) совершается химическая реакция со скоростью w . Обозначим посредством q освобождающуюся при сгорании единицы массы горючего тепловую энергию. Эта энергия, отнесенная к единице площади поверхности фронта, равна $Q_+ = qw\delta$. Энергия должна отводиться в холодную область слева от фронта, плотность потока отводимой энергии

$$Q_- = \lambda \frac{dT}{dx} \approx \lambda \frac{T_\infty - T_0}{\delta},$$

потому что изменение температуры от T_0 до T_∞ происходит почти полностью на толщине δ . Так как тепловыделение в изолированном канале приводит к повышению температуры

^{*} Левич В.Г., Мясников В.М. Кинетическая теория псевдооживленного состояния // Химическая промышленность. 1966. №6.

^{**} Нигматуллин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.

реагента, то $q = c_p(T_\infty - T_0)$. В установившемся процессе должно быть: $Q_+ = Q_-$. Собирая все формулы, получаем

$$\delta^2 = \frac{\lambda}{c_p w}$$

Далее запишем баланс массы: количество массы, поступающее к единице поверхности фронта, должно быть равно количеству массы, расходуемой на единице поверхности фронта в химической реакции: $\rho v = w \delta$. Отсюда

$$v = \frac{1}{\rho} w \delta = \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{\lambda}{c_p} w}$$

Задача 5.2. Найти время сгорания капли, не принимая в расчет уравнение (5.26).

Решение. Время сгорания, будем вычислять по формуле (5.25), скорость испарения m – по формуле (5.23). Градиент температуры у поверхности капли оценим по приближенному равенству

$$\lambda \left(\frac{dT}{dr} \right)_K = \alpha (T_\infty - T_S),$$

где α – коэффициент теплоотдачи к поверхности капли. Известно, что для неподвижной сферической капли $\alpha = \lambda / r_K$. Подставив выражение для $(dT/dr)_K$, вычисленное по этим формулам, в (5.28), получим при $Le = 1$:

$$t_T = \frac{1}{3} \left(\frac{\rho_K}{\rho_\infty} \right) \frac{r_K^2}{D} \frac{L}{c_p (T_\infty - T_S)}$$

Эта формула с небольшими изменениями приводится во всех учебниках и монографиях по теории горения. Она не учитывает теплоту сгорания, концентрацию кислорода, скрытую теплоту сгорания.

В задаче нет необходимости считать $m = \text{const}$, вместо (5.24) можно записать $dm = -4\pi r_K^2 \rho_K dr$. Краевые условия также можно представить в дифференциальной форме. В формуле для t_T при этом вместо коэффициента $1/3$ будет $1/2$, что несущественно.

Контрольные вопросы

1. В теории Шваба-Зельдовича скорость течения считается малой. По сравнению с чем?
2. Когда упрощения о независимости теплоемкости смеси от состава является менее грубым – когда теплоемкости компонентов смеси различаются мало или когда их концентрации близки друг другу?
3. При каких условиях имеет место подобие температурного и концентрационного полей?
4. Почему в параграфе 5.1 речь идет о самовоспламенении, а не просто о воспламенении?
5. При анализе условий самовоспламенения мы ограничились одним уравнением энергии, не привлекая уравнений баланса масс реагентов. Почему?
6. Можно ли уравнение (5.15) получить непосредственно из уравнения энергии (4.10)?

7. Как объяснить влияние скрытой теплоты парообразования L на время сгорания капли?
8. Можно ли утверждать, что температура воспламенения является физической характеристикой горючего?
9. При расчете времени сгорания капли фронт пламени считается сферическим. Соответствует ли это действительности?
10. В чем принципиальное отличие качественного анализа условий самовоспламенения от численного метода решения задачи?
11. Поясните понятие устойчивой точки, которое использовано при графическом решении задачи о самовоспламенении.
12. Что такое пламя?
13. Дайте пояснение, как было получено решение нелинейного уравнения (5.15)? Как нормальная скорость ламинарного пламени зависит от скорости химической реакции?
14. Что такое фронт пламени?
15. Почему для решения уравнения второго порядка (5.27) потребовалось три крайних условия?
16. Как влияют на время сгорания капли ее радиус, скрытая теплота парообразования горючего и теплоемкость продуктов сгорания, все другие параметры?

6. ЛУЧИСТЫЙ ТЕПЛООБМЕН

Процесс обмена тепловой энергией между телами посредством превращения тепловой энергии в электромагнитную, распространения последней в пространстве и её поглощения другими телами с преобразованием в тепло называется теплообменом излучением (радиационным, лучистым теплообменом).

В соответствии с классической теорией энергия излучения распространяется в виде электромагнитных волн. С позиций квантовой теории носителями электромагнитной энергии являются фотоны – частицы, испускаемые излучаемым телом, распространяющиеся со скоростью света и поглощаемые другими телами; объём пространства, заполненный фотонами различной частоты, можно рассматривать как многокомпонентный фотонный газ. Обе теории используются при исследовании лучистого теплообмена, но при решении практических задач ограничиваются так называемым феноменологическим подходом, когда волновые процессы, а также и квантовый характер излучения не принимаются в расчёт; в лучшем случае, используются понятия геометрической оптики. Газ считается непрерывным, т.е. как и в механике основная физическая модель – сплошная среда, которая обладает свойствами, определяющими лучистый теплообмен. И только при изучении этих свойств, таких как степень черноты и отражательная способность, используются понятия и методы электромагнитной и квантовой теорий.*

В топке парового котла теплообмен излучением является преобладающим в сравнении с конвекцией и теплопроводностью.

Основное отличие теплообмена излучением от других видов состоит в том, что носителем энергии являются не частицы вещества, а электромагнитные волны, которые распространяются как в веществе, так и в вакууме.**

Анализ переноса энергии излучением является сложной задачей. Если в процессе теплопроводности поток тепла пропорционален градиенту температуры, т.е. зависит от изменения температуры в ближайшей окрестности некоторой точки (близодействие), то в процессе лучистого теплообмена на эту точку действуют излучения со всех остальных точек пространства (дальнодействие).

* Положение дел такое же как и в аэромеханике. Там тоже коэффициенты теплопроводности, вязкости и другие величины, определяющие свойства сред, являются предметом изучения не самой механики, а статистической физики и других наук.

** Свет, тепло, фотосинтез – необходимые условия жизни на Земле – обязаны своим существованием излучению Солнца.

6.1. Характеристики излучения

6.1.1. Интенсивность излучения

Рассмотрим элементарную площадку dF с нормалью \mathbf{n} . На ней расположена точка с радиусом-вектором \mathbf{r} (рис.6.1). Через эту площадку проходят электромагнитные волны с различными частотами и во всех направлениях. Обозначим посредством d^6e количество энергии излучения, приходящееся на интервал частот $d\nu$, включающий частоту ν , распространяющееся от площадки dF внутри телесного угла $d\omega$ в направлении вектора \mathbf{s} за промежуток времени dt (θ – острый угол между нормалью к площадке \mathbf{n} и направлением луча \mathbf{s}). Фундаментальной величиной является спектральная

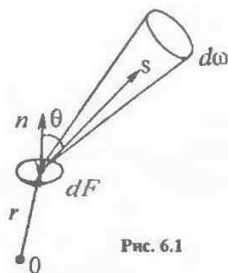


Рис. 6.1

интенсивность излучения – количество энергии, проходящее через единичную площадку, перпендикулярную направлению излучения, внутри единичного телесного угла в единичном интервале частот в единицу времени.

Через интенсивность I^ν выражаются основные параметры излучения:

$$I^\nu(\mathbf{r}, \mathbf{n}, \mathbf{s}, \nu, t) = \frac{d^6e^\nu}{dF \cos \theta d\omega d\nu dt}$$

нормальное давление (давление света) –

$$p^\nu = \frac{1}{c} \int_{(4\pi)} I^\nu \cos^2 \theta d\omega;$$

объёмная плотность энергии –

$$u^\nu = \frac{1}{c} \int_{(4\pi)} I^\nu d\omega;$$

плотность потока энергии излучения –

$$\mathbf{q}^\nu = \int_{(2\pi)} I^\nu \cos \theta d\omega.$$

Если I^ν не зависит от направления, то

$$q^\nu = \pi I^\nu.$$

Из-за большой скорости света ($c \approx 300\,000$ км/с) плотность и давление излучения в технических задачах не учитывают.

* Будут использоваться как вектор интенсивности, так и модуль этой величины, без особых оговорок в каждом конкретном случае.

6.1.2. Абсолютно чёрное тело

Абсолютно чёрное тело (а.ч.т.) – эталон для сравнения, идеальный объект. Спектральная интенсивность излучения а.ч.т. в условиях радиационного равновесия определяется формулой Планка:

$$I_A^v = \frac{2hv^3 c_0^2}{n^2 \left[\exp\left(\frac{hc_0 v}{nkT}\right) - 1 \right]}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2 \cdot \frac{1}{\text{см}} \cdot \text{стерадиан} \cdot \text{с}}$$

$h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка,
 $k = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана,
 $c_0 = 2,9979 \cdot 10^8$ м/с – скорость света в вакууме,
 v – $1/\text{с}$ – частота,
 T – К – температура,
 n – коэффициент преломления.

Если I_A^v проинтегрировать по v , то получится интегральная интенсивность излучения а.ч.т.

$$I_A = \int_{v=0}^{\infty} I_A^v dv = \frac{\sigma}{\pi} T^4, \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c_0^2 h^3} = 5,669 \cdot 10^{-8}, \quad \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}^4}.$$

(σ – постоянная Стефана-Больцмана.)

6.1.3. Радиационные свойства непрозрачных тел

Когда электромагнитная волна падает на поверхность раздела двух сред, она отражается, преломляется и частично поглощается. Если поверхность оптически гладкая и чистая, то её радиационные свойства можно рассчитать с помощью электромагнитной теории света. Для реальных поверхностей их определяют экспериментально.

В металлах имеются свободные электроны, которые движутся в электрическом поле ионов кристаллической решётки. Это движение является неупорядоченным. Электрон в электрическом поле иона может потерять часть своей энергии, которая преобразуется в электромагнитную и излучается; возможен и обратный процесс. Набор всевозможных длин волн электромагнитного излучения имеет непрерывный характер: спектр излучения металлов является сплошным. Для диэлектриков (обмуровка котла, зола) спектр также является сплошным.

** Если радиационные свойства газа не зависят от направления, то доля радиационного давления по отношению к давлению газа очень мала; при $= 1,013 \cdot 10^5$ н/м² (1 атм.), она равна $7,92 \cdot 10^{-21} T$, где T – температура газа. Плотность энергии единицы объёма – величина того же порядка. Кроме нормальной составляющей импульса (давления) есть ещё тангенциальные составляющие (тензор радиационных вязких напряжений). В условиях топочной камеры они тоже пренебрежимо малы (Оуиник М.Н. Сложный теплообмен. М.: Мир, 1976).

Описанные взаимные переходы тепловой и электромагнитной энергии совершаются в тонком приповерхностном слое твердых тел. Поэтому говорят обычно об излучении поверхностей, и все характеристики теплообмена относятся к единице поверхности.

Спектральная степень черноты – интенсивность излучения по отношению к интенсивности излучения а.ч.т.

$$\epsilon_v = \frac{I_v}{I_{A,v}}, \quad |\epsilon_v| < 1.$$

Если проинтегрировать эту величину в пределах полусферического телесного угла, то получится полусферическая степень черноты. Если последнюю проинтегрировать по всем частотам, то будет интегральная степень черноты. Если ϵ^v не зависит от направления, то скалярная величина ϵ^v характеризует диффузную поверхность. Если к тому же ϵ^v не зависит и от частоты ν , то поверхность называется серой (точнее, диффузно-серой). В технических приложениях поверхности всегда считаются диффузными и очень часто – серыми.

Поглощённая энергия перераспределяется по внутренним энергетическим состояниям молекул, атомов и электронов. В большинстве практических случаев этот процесс совершается очень быстро: энергия тела в любой момент соответствует равновесному состоянию, определяемому термодинамическими параметрами (например, температурой и давлением). В таких случаях говорят о локальном термодинамическом равновесии (л.т.р.).

При л.т.р. справедлив закон Кирхгофа: коэффициент поглощения равен коэффициенту излучения:

$$\alpha^v = \epsilon^v.$$

Падающая на поверхность тела электромагнитная волна частично поглощается и частично отражается от неё по всем направлениям (рис.6.2).

Распределение отражённой энергии по направлениям, при заданном направлении падающего луча, называется индикатрисой отражения. Отражательные свойства определены, если известны индикатрисы отражения для всех направлений падающего излучения. Этого почти никогда нет, и потому приходится считать, что отражение диффузно. Кроме того, падающий поток тоже считают независимым от направления. Тогда спектральный коэффициент отражения

$$\rho^v = \frac{\text{отражённая энергия во всех направлениях}}{\text{падающая энергия во всех направлениях}}.$$

Для непрозрачных сред очевидно

$$\rho_v = 1 - \alpha^v = 1 - \epsilon^v.$$



Рис. 6.2

6.1.4. Потоки энергии излучения

Различают следующие потоки, которые отображены на рис.6.3:

- $I^{\text{эфф}}$ – эффективное излучение,
- $I^{\text{собст}}$ – собственное,
- $I^{\text{отр}}$ – отражённое,
- $I^{\text{пад}}$ – падающее,
- $I^{\text{воспр}}$ – воспринятое,
- $I^{\text{рез}}$ – результирующее.

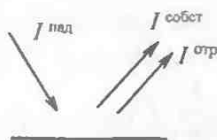


Рис.6.3

$$I^{\text{собст}} + I^{\text{отр}} = I^{\text{эфф}}, \quad I^{\text{эфф}} - I^{\text{пад}} = I^{\text{рез}}, \quad I^{\text{рез}} = -I^{\text{воспр}}$$

Если поверхности диффузные, то эти же соотношения справедливы и для тепловых потоков.

6.2. Зональный метод для прозрачной среды

В объёме с замкнутой границей из диффузных поверхностей (рис.6.4) среда не испускает и не поглощает энергии (вакуум) В топочной камере, конечно, не вакуум, да и граница топочного объёма не замкнута, но эта схема является необходимым исходным этапом построения более сложных схем.

Разные участки границы имеют разную температуру, и есть лучистые потоки тепла между ними. Задача заключается в том, чтобы определить распределение потока тепла на границе по известному распределению температуры на ней.

Для малой площадки n с площадью f_n запишем баланс энергии:

$$R_n f_n = \varepsilon_n \pi I_{A,n} f_n + (1 - \varepsilon_n) \cdot \sum_m R_m f_m \varphi_{mn}, \quad (6.1)$$

где $R = \pi I_A^{\text{эфф}}$ – эффективный поток тепла диффузной поверхности, $I_A = I_A(T)$

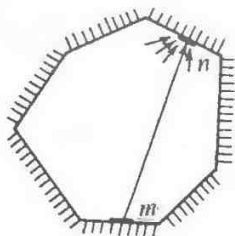


Рис. 6.4

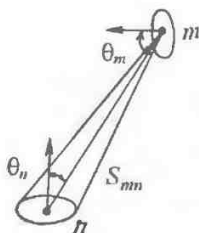


Рис. 6.5

– интенсивность излучения а.ч.т., ε – степень черноты ($1 - \varepsilon$ – коэффициент отражения), φ_{mn} – угловой коэффициент – доля энергии, испускаемая площадкой m и дос тигающая площадки n .

Угловым коэффициентом является геометрическим параметром и характеризует взаимное расположение поверхностей. Для элементарных (малых) площадок n и m , расположенных на расстоянии S_{mn} друг от друга (рис. 6.5):

$$\varphi_{nm} = \frac{\cos \theta_m \cos \theta_n}{\pi S_{mn}^2} f_n.$$

Здесь θ_m и θ_n – нетупые углы между нормальными к площадкам.

Очевидно соотношение взаимности:

$$\varphi_{nm} f_m = \varphi_{mn} f_n.$$

С учётом этого из (6.1) следует

$$R_n = \pi \varepsilon_n I_{A,n} + (1 - \varepsilon_n) \sum_m R_m \varphi_{nm} \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (6.2)$$

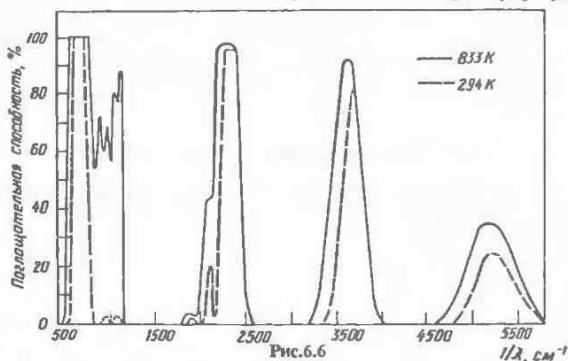
где N – число всех площадок на границе. Получена система линейных уравнений относительно эффективных тепловых потоков; степень черноты и температура для всех площадок считаются известными. Запишем ещё результирующий тепловой поток, равный разности между эффективным и падающим потоками:

$$q_n = R_n - \sum_m R_m \varphi_{nm}, \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (6.3)$$

6.3. Излучение газов

Для газов характерна крайне нерегулярная зависимость радиационных характеристик от частоты излучения. Поглощение и испускание энергии ато-

мами происходят только при некотором дискретном числе различных частот. Спектр излучения не непрерывный как у твёрдых тел, а линейчатый. Молекулы газа имеют полосатые спектры, в которых множество тесно расположенных спектральных линий образуют полосы. На рис.6.6 изображён спектр поглощения углекислого газа. Спектр имеет сложную форму; здесь прояв-



ляются такие физические эффекты как эффект Доплера, принцип Гейзенберга и другие. Падающее излучение с частотой, близкой к центру одной из узких полос, будет интенсивно поглощаться, в то время как излучение с близкой частотой может не поглощаться.

В последние годы много говорят об изменении климата. Организуются международные конференции, обсуждаются возможные негативные последствия потепления, пытаются найти способы предотвратить его. Большой интерес к данной проблеме обусловлен тем, что участились аномальные климатические явления: засухи, наводнения, ураганы. Отмечено увеличение средних годовых температур на всех широтах. Все эти климатические процессы протекают одновременно с увеличением концентрации диоксида углерода CO_2 , что связано с интенсивным сжиганием органических топлив. Естественно, что наиболее известная теория связывает факт потепления с ростом концентрации CO_2 в атмосфере. Солнечная энергия поступает на Землю и одновременно с этим энергия от Земли излучается в космическое пространство. Имеет место стационарный режим теплообмена, температура на Земле не увеличивается до температуры поверхности Солнца и не уменьшается до температуры межзвёздного пространства, близкой к абсолютному нулю. Напомним, носителем энергии излучения являются электромагнитные волны различной длины. Распределение энергии по спектру можно получить из формулы Планка, но здесь достаточно указать, что максимум энергии излучения приходится на интервал длин волн, зависящий от температуры излучателя. Для Солнца максимум расположен в видимой области спектра (0,1 – 0,7 мкм), для Земли он сдвинут далеко в инфракрасную область. Атмосфера Земли почти прозрачна для видимого света и не пропускает значительную часть энергии инфракрасного излучения. Вследствие этого часть потока радиационной энергии, излучаемой поверхностью Земли, задерживается в атмосфере, превращаясь в тепло-

Рис. 6.6 заимствован из книги Оцисика М.Н. Сложный теплообмен. М.: Мир, 1976.

ту. В результате температура атмосферы оказывается тем выше, чем большая доля инфракрасного излучения задерживается.

Основные компоненты атмосферы – азот и кислород – прозрачны для инфракрасного излучения, непрозрачен диоксид углерода и водяной пар. Количество H_2O регулируется физическими условиями в атмосфере и в среднем не меняется. А вот концентрация CO_2 непрерывно повышается, потому что CO_2 является, наряду с H_2O , основным продуктом сгорания всех органических топлив, он и является "ответственным" за задержку части лучистой энергии в атмосфере и за увеличение средней температуры атмосферы Земли и её поверхности. Такой же эффект задержки длинноволнового излучения наблюдается в парнике. Эффект повышения температуры в атмосфере из-за наличия CO_2 называют парниковым эффектом.

6.3.1. Радиационные характеристики

Спектральный коэффициент поглощения – доля падающего излучения, поглощённая газом на единице пути луча (рис.6.7):

$$\kappa^{\nu} = \frac{I_1^{\nu} - I_2^{\nu}}{I_1^{\nu}} \frac{1}{\ell}, \quad 1/M.$$

Выражение $\kappa^{\nu} I^{\nu}$ есть поглощение энергии в единицу времени в единичном интервале частот. Выражение $\kappa^{\nu} I^{\nu}$ есть собственное излучение, в соответствии с законом

Кирхгофа. Если коэффициент рассеяния σ^{ν} определить по аналогии с определением коэффициента поглощения, то выражение $\sigma^{\nu} I^{\nu}$ будет обозначать

потерю энергии за счёт рассеяния. Наконец, величина $\frac{1}{4\pi} \int_{(4\pi)} \sigma^{\nu} I^{\nu} d\omega$ есть

увеличение энергии за счёт рассеяния со всех направлений (по всем телесным углам).

Между коэффициентом рассеяния в газе есть очевидное сходство с коэффициентом отражения от твёрдой поверхности. И здесь надо бы говорить об индикатрисе рассеяния.

В условиях топочной камеры имеет место так называемое упругое рассеяние, когда нет обмена энергией между полем излучения и газом**.

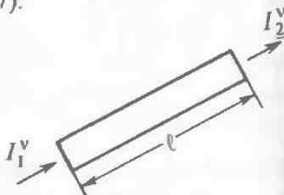


Рис.6.7

* Астрономическая теория Миланковича, менее известна. На Землю действуют силы гравитации не только со стороны Солнца, но и со стороны Луны и других планет, вследствие этого эксцентриситет (степень отклонения от окружности) немного меняется, периодически колеблется вокруг среднего значения с периодом около 100 тыс. лет. Изменяются и другие параметры. Эти малые отклонения от средних значений действуют десятки тысяч лет и приводят к заметным изменениям климата. По изложенной теории были рассчитаны времена нескольких ледниковых похолоданий и потеплений, результаты вычислений совпали с данными, полученными другими методами. По этой теории через несколько тысяч лет, с астрономической точки зрения скоро, наступит новое ледниковое похолодание. А в настоящее время имеет место кратковременное, всё с той же астрономической точки зрения, незначительное потепление.

** Но эффект рассеяния проявляется в природе: голубой цвет неба, зоря и радуга объясняются рассеянием света на молекулах воздуха и капельках воды.

6.3.2. Уравнение переноса лучистой энергии

Опуская верхний индекс ν , запишем выражение для изменения интенсивности излучения в элементарном объёме газа,двигающемся по направлению s (рис.6.7):

$$\frac{dI}{ds} = \kappa I_A - \kappa I. \quad (6.4)$$

Первое слагаемое справа учитывает излучение газа, а второе – поглощение; рассеяние, как уже было сказано, не принимаем в расчёт. Так как $I = I(s, t)$, и $ds = c dt$, то

$$\frac{dI}{ds} = \frac{1}{c} \frac{dI}{dt} = \frac{1}{c} \left(\frac{\partial I}{\partial t} + \frac{\partial I}{\partial s} \frac{ds}{dt} \right) = \frac{1}{c} \frac{\partial I}{\partial t} + \frac{\partial I}{\partial s} = \frac{\partial I}{\partial s}.$$

В выражении перед последним знаком равенства нестационарное слагаемое отброшено, так как оно мало. Из двух частных производных остаётся только одна, и её можно заменить обыкновенной. В конечном итоге вид уравнения (6.4) не изменится, но теперь в левой части записано изменение интенсивности в фиксированном малом объёме пространства, а не в фиксированном двигающемся элементе объёма.*

Преобразуем уравнение (6.4) к ещё более простой форме. Вместо координаты длины s введём новый аргумент

$$x = \int \kappa(s) ds.$$

Если $\kappa = \text{const}$, то $x = \kappa s$, т.е коэффициент поглощения является просто масштабным множителем. Величина x называется оптической толщиной. Уравнение (6.4) приобретает очень простой вид:

$$\frac{dI}{dx} + I = I_A.$$

Решение этого уравнения:

$$I(x) = I(0)e^{-x} + e^{-x} \int_0^x e^y I_A(y) dy. \quad (6.5)$$

Интенсивность $I(x)$ в точке с координатой $s = x/\kappa$ имеет две составляющие: излучение от границы (от точки $s = 0$) с учётом ослабления в поглощающей среде и собственное излучение газа, которое по ходу луча усиливается (выражение под знаком интеграла) и одновременно ослабляется.

В частном случае, когда можно пренебречь собственным излучением газа

$$\frac{I(x)}{I(0)} = e^{-x} \quad (6.6)$$

– интенсивность излучения уменьшается в e раз на оптической толщине, равной единице (закон Бугера).

* Это можно пояснить короче: произведён переход от координат Лагранжа к координатам Эйлера

6.4. Зональный метод для излучающей и поглощающей среды

Как уже было отмечено, поглощение в газах происходит на отдельных участках спектра (см. рис. 6.6). Расчётный метод заключается в том, что сложную картину спектра заменяют набором узких прямоугольников – полос, которые аппроксимируют реальный спектр (модель частотокола). Экспериментально определяют положение полосы (среднюю частоту ν^p), её ширину и коэффициент поглощения в ней.

При горении метана выявлено семь полос: две для CH_4 , четыре для H_2O и одна для CO_2 ; все они находятся в близкой инфракрасной области спектра, в видимой области пламя прозрачно. Экспериментально определены для каждой полосы p : ν^p , $\delta\nu^p$ и массовый коэффициент поглощения κ^p/ρ^p . Все формулы и уравнения требуется переписать для полос, в том числе и уравнение (6.3):

$$\bar{R}_{m \rightarrow n} = R_m^p e^{-x_{nm}^p} + \pi \int_0^{x_{nm}^p} I_A^p(y) e^{y-x_{nm}^p} dy \quad (6.7)$$

По сравнению с формулой (6.5) здесь вместо интенсивности I записан эффективный тепловой поток $R = \pi I$, т.е. излучение считается, как и прежде, диффузным и изотропным.

Обобщение уравнений (6.1) и (6.2), записанных для прозрачной среды, сводится к тому, что в них надо подставить $\bar{R}_{m \rightarrow n}$ вместо R_n . Опуская детали запишем результат: подлежит решению система линейных алгебраических уравнений

$$\sum_{m=1}^N (\delta_{nm} - a_{nm}) R_m = b_n, \quad n=1, 2, \dots, N,$$

где

$$\delta_{nm} = 1, \text{ если } n = m, 0 \text{ в противном случае,}$$

$$a_{nm} = (1 - \varepsilon_n) \varphi_{nm} e^{-x_{nm}},$$

$$b_n = \pi(1 - \varepsilon_n) \sum_m \left[e^{-x_{nm}} \int_0^{x_{nm}} I_A(y) dy \right] \varphi_{nm} + \pi \varepsilon_n I_{A,n}$$

причём

$$x_{nm} = \int_0^{l_{nm}} x(y) dy.$$

Все величины относятся к одной спектральной полосе, т.е. везде подразумевается индекс p , l_{nm} – расстояние между площадками n и m . Когда эта система уравнений будет решена, то найдётся результирующий тепловой поток по

* Джеймс (James R). Эдварс (Edwards D). Эффекты излучения молекулярных газов в плоском двумерном турбулентном струйно-диффузионном пламени // Тр. американского общества инженеров-механиков. 1977. Сер. С. №2.

формуле, обобщающей формулу (6.3). Наконец, суммарный по спектру результирующий поток на площадку n

$$q_n = \sum_p q_n^p.$$

В уравнение энергии (4.11) входит дивергенция радиационного потока тепла $\text{div} q_R = \nabla_i q_i^R$. Это – количество энергии излучения, "рождающееся" в единице объёма в единицу времени вследствие различия между излучением и поглощением. Для потока излучения с частотой ν , распространяющегося по направлению s , количество этой энергии определяется правой частью уравнения (6.4). Следовательно, величина $\text{div} q_R$ равна интегралу от правой части этого уравнения по всем частотам и по всем направлениям (по всем телесным углам), т.е.

$$\text{div} q_R = \int_{\nu=0}^{\infty} \int_{(4\pi)} \kappa_{\nu} (I_A^{\nu} - I^{\nu}) d\nu d\varpi = \int_{\nu=0}^{\infty} d\nu \left[4\pi \kappa_{\nu} I_A^{\nu} - \int_{(4\pi)} \kappa_{\nu} I^{\nu} d\omega \right].$$

Это уравнение называют законом сохранения энергии излучения. Понятно, что последний интеграл можно заменить суммой так же, как и другие величины в модели частоткола. Последовательность решения гидродинамических задач с учётом излучения должна быть следующей. Вначале рассчитывают поля температур и концентраций реагентов газовой смеси без излучения. Затем, при найденном распределении температур и концентраций, решают систему уравнений зонального метода для излучающей и поглощающей среды. Далее можно вычислить $\text{div} q_R$ и повторно решить гидродинамические уравнения, что даст новое распределение температур и концентраций. Это обычный метод последовательных приближений. Разработаны программы машинных вычислений по обсуждаемому алгоритму.

В заключение ограничимся краткими замечаниями.

Дополнительно к основным уравнениям должны быть заданы граничные условия. Для топки – это условия на стенах, в выходном сечении, на плоскости симметрии или на двухсветном экране. Здесь имеются специфические трудности, в частности, степень черноты стен топки должна вычисляться не для плоской стенки, а для системы труб и обмуровки.

Для определения интенсивности излучения $I(y) = I(y(T_{\text{газ}}))$ и оптической толщины $\kappa = \chi/\rho$ нужно знать температуру и плотность как функции пространственных координат во всём объёме топки. Они могут быть вычислены при решении аэродинамической задачи, но для её решения требуется знать радиационный поток тепла на границах и дивергенцию плотности потока тепла в объёме. В этом снова проявляется взаимосвязь аэродинамических процессов и лучистого теплообмена. Напомним также, что последняя задача должна быть решена для нескольких спектральных полос.

Всё изложенное имеет отношение к горению метана, без сажи, без твёрдых частиц, без перекрытия спектральных полос.

Радиационные свойства реагентов и граничных поверхностей неизвестны с достаточной точностью. Неизвестен даже состав продуктов сгорания, включающий промежуточные реагенты цепных реакций.

6.5. Инженерные методы расчёта лучистого теплообмена

По типу излучения в видимой области спектра различают светящиеся, полусветящиеся и несветящиеся пламена. Светимость обусловлена наличием сажи и золы. Подчеркнём ещё раз, что передача лучистого тепла осуществляется и в несветящемся пламени – в инфракрасной области спектра излучают молекулы диоксида углерода, водяных паров, метана и некоторых других углеводородов. В топке сочетаются несветящаяся и светящаяся части. Соотношение между ними зависит от типа топлива и режима сжигания (от избытка воздуха прежде всего).

В инженерных методах используют закон Бугера (6.6) хотя он получен при условии: $T_{\text{газ}} \ll T_{\text{стена}}$, а в топке верно противоположное неравенство.**

6.5.1. Средняя длина луча

Она называется также эффективной толщиной излучаемого слоя. Это одна из типичных инженерных характеристик. Обсудим её подробно, а о других характеристиках будет сказано совсем немного.

Принимаем следующие упрощающие допущения: стены топки холодные и загрязнены, температура газа в топке везде одинакова и постоянна, коэффициент поглощения постоянен. При этом собственное излучение стен мало, нет отражения от стен, I_A в формуле (6.7) можно вынести из-под знака интеграла. Формулы (6.7) и (6.3) значительно упрощаются,

$$\left. \begin{aligned} R_{m \rightarrow n} &= \pi I_A (1 - e^{-x_{mn}}) \\ q_n &= -\pi I_A \sum_m (1 - e^{-x_{mn}}) \varphi_{nm} = -\pi I_A \left(1 - \sum_m e^{-x_{mn}} \varphi_{mn} \right) \end{aligned} \right\} \quad (6.8)$$

В последнем выражении опущен знак минус, и далее q_n – воспринятый тепловой поток.

Рассмотрим теперь частный случай: все площадки m расположены на полусфере, а площадка n – в центре её основания (рис.6.8). В этом случае $x_{mn} = \kappa R$ для всех m , и из последней формулы следует:

* В красной области спектра есть одна спектральная полоса у водяного пара. Если добавить несколько капелек воды в пламя газовой горелки на кухне, то получим красноватое пламя. Обычно пламя голубоватое: так излучают молекулы CO, которые присутствуют в пламени, так как догорание CO – наиболее медленная стадия в цепном процессе горения природного газа.

** В конечном счёте используют только внешнюю форму закона Бугера, а радиационные характеристики определяют экспериментально. Строго говоря, используется экспериментальная зависимость, по внешнему виду похожая на закон Бугера.

$$q_n = \pi I_A (1 - e^{-\kappa R}).$$

Хорошо бы подобрать такую длину луча, чтобы вместо второй формулы (6.8) можно было записать:

$$q_n = \pi I_A (1 - e^{-\kappa l}). \quad (6.9)$$

Дополнительное упрощение: газ оптически тонкий: $\kappa S = \kappa S_0 \ll 1$ (индекс "0" отмечает этот частный случай). В разложении экспоненты в ряд Тейлора можно ограничиться первыми двумя членами, и из последней формулы следует

$$q_n = \pi I_A \kappa S_0.$$

Можно получить другую формулу для той же величины q_n . Поток энергии излучения единичного объёма равен

$$\kappa \int I_A d\omega = 4\pi \kappa I_A. \quad (4\pi)$$

От всего объёма энергия поступает в количестве $4\pi \kappa I_A \cdot V$, а на единицу поверхности приходится $q_n = \frac{4\pi \kappa I_A \cdot V}{F}$. Из сравнения двух последних формул получим

$$S_0 = \frac{4V}{F}.$$

Поправку на то, что газ нетонкий рекомендуется брать для всех случаев одинаковой: $S/S_0 = 0,9$, т.е.

$$S = 0,9 S_0 = 3,6 \cdot V/F.$$

В этих выкладках есть противоречие: поток энергии в объёме вычислялся с учётом излучения газа, а поглощение не учитывалось. Это противоречие становится явным, если отказаться от допущения о том, что газ оптически тонкий.

6.5.2. Степень черноты газа

Считая газ несерым, запишем вторую формулу (6.8) для p -полосы и просуммируем по индексу p . Получится плотность энергии воспринятого теплового потока q . Интегральная степень черноты газа по определению –

$$\varepsilon_\Gamma = \frac{q}{\sigma T^4} = \frac{\pi \sum_p I_A^p (1 - e^{-\kappa^p S})}{\sigma T^4}. \quad (6.10)$$

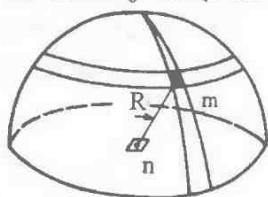


Рис. 6.8

Слой газа толщиной S эквивалентен некоторой поверхности со степенью черноты ϵ_r . В нормативном методе расчёта в качестве первичной величины используют "коэффициент ослабления лучей топочной средой", который связывают с коэффициентом ϵ_r :

$$\epsilon_r = 1 - e^{-\kappa S} = 1 - e^{-\kappa r S};$$

он определяется экспериментально.

6.5.3. Коэффициент тепловой эффективности и степень черноты топки

По определению коэффициент тепловой эффективности равен

$$\psi = \frac{q_c^{\text{пад}} - q_c^{\text{отр}}}{q_c^{\text{пад}}} = \frac{q_c^{\text{воспр}}}{q_c^{\text{пад}}}.$$

По существу это – степень черноты стен. Если для диффузно-серой среды при постоянной температуре записать:

$$q_r^{\text{собст}} = \epsilon_r \cdot \sigma T_r^4;$$

$$q_{\text{стена}}^{\text{воспр}} = \epsilon_r \cdot \sigma (T_r^4 - T_{\text{стена}}^4),$$

то после преобразований можно получить:

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \left(1 - \frac{T_c^4}{T_r^4}\right) \left(\frac{1}{\epsilon_r} + \frac{1}{\psi} - 1\right). \quad (6.11)$$

Выражение (6.11) определяет степень черноты топки. В нормативном методе теплового расчёта используется другая формула:

$$\frac{1}{\epsilon_r^{\text{норм}}} = 1 + \psi \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1\right), \quad \epsilon_r^{\text{норм}} = \frac{\epsilon_r}{\psi}.$$

Она получается при ином определении собственного теплового потока от газа к стенам и при условии, когда $T_c^4 \ll T_r^4$.

Коэффициент тепловой эффективности и степень черноты топки, так же как и все остальные радиационные характеристики, определяют экспериментально.

6.5.4. Основы инженерного метода расчёта топки

Используется серое приближение, все характеристики топки – интегральные, т. е. топочная камера характеризуется осреднёнными по всему объёму параметрами. Уравнение баланса энергии и уравнение теплопередачи записывают в виде:

$$Q_{\text{Л}} + Q_{\text{К}} = BV\bar{c}(T_{\text{А}} - T_{\text{Т}}^n);$$

$$Q_{\text{Л}} + Q_{\text{К}} = \varepsilon_{\text{Т}}^{\text{норм}} \alpha F_{\text{Л}} (T^4 - T_{\text{С}}^4) + \alpha F_{\text{К}} (T - T_{\text{С}}).$$

Здесь все обозначения, в частности, средняя теплоёмкость топочных газов \bar{c} и адиабатическая температура $T_{\text{А}}$, имеют такой же смысл, что и в нормативном методе расчёта котельных агрегатов. Совмещая два последних уравнения и вводя безразмерную температуру $\theta = T/T_{\text{А}}$, получаем

$$\frac{\psi \varepsilon_{\text{Т}}^{\text{норм}} \alpha F_{\text{Л}}}{BV\bar{c}} \cdot T_{\text{А}}^4 (\theta^4 - \theta_{\text{С}}^4) + \frac{\alpha F_{\text{К}}}{BV\bar{c}} T_{\text{А}} (\theta - \theta_{\text{С}}) = T_{\text{А}} (1 - \theta_{\text{вых}}).$$

Это – уравнение баланса тепла: первое слагаемое в левой части соответствует лучистому тепловосприятию, второе – конвективному, и правая часть – теплу, покидающему топочный объём. Считают, что в условиях топочных режимов лучистое тепло намного больше конвективного. Вводя в рассмотрение критерий Больцмана, $Bo = (BV\bar{c})/(\sigma T_{\text{А}}^3 F_{\text{Л}} \psi)$, запишем

$$\frac{\varepsilon_{\text{Т}}^{\text{норм}}}{Bo} (\theta^4 - \theta_{\text{С}}^4) - (1 - \theta^n) = 0.$$

Получается одно уравнение с тремя неизвестными – θ , $\theta_{\text{С}}$, и θ^n . Приходится использовать эмпирическую связь

$$\theta^4 = c (\theta^n)^{4n},$$

где c и n – эмпирические коэффициенты, зависящие от условий работы топки. И далее учитывают упрощение, которое уже было использовано при определении степени черноты топки: температура экранных труб намного меньше средней температуры топочных газов, так что $\theta_{\text{С}}^4 \ll \theta_{\text{вых}}^4$. Теперь дело сводится к одному уравнению относительно температуры на выходе из топки:

$$(\theta_{\text{вых}})^{4n} - \frac{Bo}{c \varepsilon_{\text{Т}}^{\text{норм}}} (1 - \theta^n) = 0.$$

Ясно, что из решения этого уравнения нельзя получить надёжных количественных результатов – слишком много было сделано очень грубых упрощений. Авторы метода считают, что на основании полученного уравнения нужно искать эмпирическую связь:

$$\theta^n = f \left(\frac{Bo}{c \varepsilon_{\text{Т}}^{\text{норм}}}, n \right),$$

$c = \text{const}$, которая слабо зависит от режима работы, вида топлива и способа его сжигания, напротив, $n = \text{var}$ и зависит от аэродинамической обстановки в топочной камере. По мнению разработчиков метода $n = n(T_{\text{max}}(M))$, причём M определяется относительной высотой горелок (по отношению к расчётной высоте топки) и типом топлива. Обработка опытных данных доставляет основную расчётную формулу:

$$\theta'' = \frac{T''}{T_{\Lambda}} = \left[M \cdot \left(\frac{\varepsilon_{\tau}^{\text{норм}}}{\text{Bo}} \right)^{0,6} + 1 \right]^{-1}$$

Задача 6.1.

Найти среднюю длину луча в шаре с прозрачной средой.

Решение. По определению

$$L = \frac{1}{4\pi} \int_{(4\pi)} l(\omega) d\omega,$$

где l – длина луча, ω – телесный угол. Так как все точки на сфере одинаковы по отношению к их взаимному положению, то можно вычислять среднюю длину лучей, выходящих из одной точки. Выберем её внизу поверхности сферы, сечение которой плоскостью, проходящей через её центр, изображено на рис.6.9. Начало координат – в центре сферы. Из расчётной точки проводим два луча – l_1 и l_2 . Когда полярный угол θ изменяется от нуля до $\pi/2$, а азимутальный угол φ – от нуля до 2π (для расчётного сечения он равен нулю) концы лучей l_1 и l_2 покрывают всю сферу. Область интегрирования равна

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \sin \theta d\theta d\varphi = 2\pi.$$

И далее можно записать

$$L = \frac{1}{2\pi} \int_{(2\pi)} \left[\frac{1}{2}(l_1 + l_2) \right] d\omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} (l_1(\theta) + l_2(\theta)) \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} \sin \theta (l_1 + l_2) d\theta.$$

По теореме косинусов (см. рис.6.9) $l_2 = ab = \sqrt{2} \cdot r \sqrt{1 - \cos \theta}$. Нетрудно найти $l_1 = \sqrt{2} \cdot r \sqrt{1 + \cos \theta}$. Выполнив замену переменной $\cos \theta = x$, формулу для L преобразуем:

$$L = \frac{r}{\sqrt{2}} \int_0^1 (\sqrt{1+x} + \sqrt{1-x}) dx.$$

Используя известную формулу

$$\int \sqrt{ax+b} dx = \frac{2}{3a} \sqrt{(ax+b)^3},$$

запишем окончательно $L = \frac{2}{3} d$.

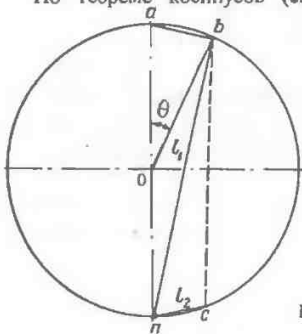


Рис. 6.9

Контрольные вопросы

1. Что такое интенсивность излучения?
2. Зачем нужно понятие абсолютно чёрного тела?
3. Какие потоки энергии излучения Вам известны?
4. Можно ли использовать зональный метод, если расчётная область имеет выступы, как, например в топке с азродинамическим выступом?
5. Запишите формулу для углового коэффициента, не используя функцию косинуса.
6. Почему эффект рассеяния в газе не учитывался?
7. Что такое оптическая толщина?
8. Что означает модель частотола?
9. К какой среде применимы результаты, полученные в конце параграфа 6.4, к диффузной, серой или диффузно-серой?
10. Какие инженерные характеристики лучистого теплообмена Вам известны?
11. Расскажите о нормативном методе расчёта топочной камеры.

7. ТУРБУЛЕНТНОСТЬ И ГОРЕНИЕ

Уравнения законов сохранения, дополненные граничными условиями, в принципе, должны дать точное решение. Но не всякое решение, даже если оно может быть получено, реально осуществимо. Дело в том, что при достаточно большом значении числа Рейнольдса, зависящем от конкретных условий течения, решение становится неустойчивым: малые случайные изменения граничных условий приводят к большим изменениям в решении. Скорость, давление и другие величины изменяются так, что на основное движение накладывается пульсационное движение, для которого характерны случайные, статистические закономерности. Такое движение называется турбулентным. (Движение жидкости, устойчивое по отношению к малым внешним воздействиям, называется ламинарным.)

Течения жидкостей и газов в технических устройствах, как и в природе, почти всегда турбулентны. Исследование турбулентности является, пожалуй, самым сложным разделом гидродинамики.

В процессах горения проблема турбулентности ещё более осложнена дополнительными факторами – химическими реакциями и излучением. Поэтому целесообразно расчленить проблему и изучать её поэтапно. Сначала речь пойдёт о вязкой несжимаемой жидкости, без химических реакций и других осложняющих факторов, а после этого можно будет обсудить специфические вопросы гидродинамики горения.

Изучение турбулентности возможно разными способами. Наиболее строгий подход основан на статистических методах. В самом общем виде задача ставится так: задано распределение вероятностей различных полей (скорости, температуры и пр.) в начальный момент времени, необходимо найти вероятности реализации пространственно-временных распределений этих величин. Эта статистическая теория турбулентности в настоящее время далека от практического применения. В практике расчётов используется другой подход, который в своей основе имеет очень простое, но неочевидное предположение, впервые высказанное Рейнольдсом: динамические уравнения Навье-Стокса описывают турбулентное течение, несмотря на его явно статистический характер. Как будет видно в последующем, при этом дело сводится к уравнениям, очень похожим на уравнения Навье-Стокса, но они имеют дополнительные члены, которые отражают зависимости, определяемые экспериментально. В этом заключается основа полуэмпирической теории турбулентности; только эта теория и будет обсуждаться.

7.1. Уравнения Рейнольдса

Для несжимаемой жидкости с постоянными свойствами и без учёта силы тяжести уравнения неразрывности и уравнения импульсов имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} &= 0, \\ \rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(-p \delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_i} \right) \right) \end{aligned} \right\} \quad (7.1)$$

Любой параметр φ (т.е. v_i , p и др.) можно записать в виде суммы среднего значения и отклонения от среднего, $\varphi = \bar{\varphi} + \varphi'$. Здесь и далее среднее значение помечено чертой сверху, а отклонение от среднего (пульсация) – штрихом.

Среднее значение определяется как среднее интегральное, т.е.

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} \varphi(\tau) d\tau,$$

T – период осреднения, величина, достаточно большая по сравнению с периодом турбулентных пульсаций, но малая по сравнению с промежутком времени, в течение которого величина φ заметно изменяется. Рис. 7.1 поясняет сказанное. Мгновенное значение параметра φ разделяется на два слагаемых. Одно из них ($\bar{\varphi}$) отражает основное течение и получается как результат сглаживания функции $\varphi(t)$, а другое слагаемое φ' есть отклонение действительного значения параметра φ от его сглаженного, среднего значения.

Согласно определению осреднённого значения пульсации равно нулю:

$\overline{\varphi'} = 0$. Если f и g – зависимые переменные, а s – любая независимая переменная (x_1, x_2, x_3, t), то также в соответствии с определением имеем:

$$\overline{f} = \overline{f}, \quad \overline{f+g} = \overline{f} + \overline{g}, \quad \overline{fg} = \overline{f} \cdot \overline{g}, \quad \frac{\overline{\partial f}}{\partial s} = \frac{\partial \overline{f}}{\partial s};$$

повторное осреднение не меняет результата, среднее суммы равно сумме средних, постоянную величину можно выносить из-под знака осреднения и среднее от производной равно производной от среднего.

Запишем нелинейное слагаемое второго уравнения (7.1) – конвективный член – с учётом первого уравнения,

$$\rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \rho v_i \frac{\partial v_j}{\partial x_i} = \rho \frac{\partial}{\partial x_j} (v_i v_j)$$

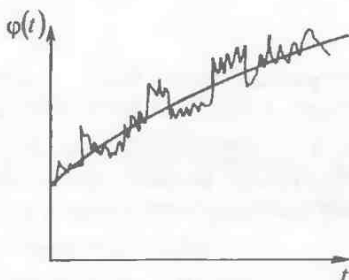


Рис. 7.1

Выполним осреднение величины $v_i v_j$.

$$v_i v_j = (\bar{v}_i + v'_i) \cdot (\bar{v}_j + v'_j) = \bar{v}_i \cdot \bar{v}_j + \bar{v}_i v'_j + \bar{v}_j v'_i + v'_i v'_j.$$

С учётом указанных выше свойств операции осреднения

$$\overline{v_i v_j} = \bar{v}_i \bar{v}_j + \overline{v'_i v'_j}.$$

Все остальные слагаемые в уравнениях (7.1) – линейные, при их осреднении останутся только средние значения, например:

$$\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} = \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i}.$$

В результате получаются следующие уравнения для осреднённого движения – уравнения Рейнольдса):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} &= 0, \\ \rho \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial t} + \rho \frac{\partial \bar{v}_i \bar{v}_j}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(-\rho \delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_i} - \rho \overline{v'_i v'_j} \right) \right). \end{aligned} \right\} \quad (7.2)$$

Эти уравнения отличаются от исходных уравнений (7.1) дополнительным слагаемым $-\rho \overline{v'_i v'_j}$ в правой части второго уравнения (7.2).

Итак, в уравнении импульсов, записанном для осреднённых параметров турбулентного течения, появляется дополнительный тензор π , который в развёрнутом виде записывается так:

$$\begin{bmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{13} \\ \pi_{21} & \pi_{22} & \pi_{23} \\ \pi_{31} & \pi_{32} & \pi_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\overline{v_1'^2} & -\overline{v_1' v_2'} & -\overline{v_1' v_3'} \\ -\overline{v_2' v_1'} & -\overline{v_2'^2} & -\overline{v_2' v_3'} \\ -\overline{v_3' v_1'} & -\overline{v_3' v_2'} & -\overline{v_3'^2} \end{bmatrix}.$$

Поток импульса единицы объёма $\rho v'_j$ через площадку, перпендикулярную j -й координатной оси, в направлении i -й оси со скоростью v'_i эквивалентен силе, с которой жидкость действует на эту площадку, т.е. давлению. Следовательно, величину $-\overline{v_i v'_j}$ можно трактовать как компоненту дополнительного тензора напряжений, обусловленного турбулентными пульсациями скоростей. Эти напряжения называются турбулентными или напряжениями Рейнольдса.

Тензор обычных вязких напряжений связан посредством коэффициента молекулярной вязкости с производными от компонент скорости по координатам, что отражено в формуле (4.17). Но для тензора турбулентных напряжений такой связи нет, величины $\overline{v'_i v'_j}$ неизвестны, и уравнения (7.2) обра-

зуют незамкнутую систему. Нужны какие-то дополнительные соотношения или уравнения. Может быть, их можно получить всё из тех же исходных уравнений (7.1)?

7.2. Уравнения для пульсаций

Наряду с уравнениями для осреднённых параметров (7.1) можно получить уравнения для пульсаций. Для этого нужно из второго уравнения (7.1) вычесть второе уравнение (7.2). Так найдутся уравнения для компонент пульсационных скоростей. Если далее первое из этих уравнений умножить на v'_i , а второе – на v'_j и результаты сложить, то после осреднения получится:

$$\frac{\partial \pi_{ij}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} [\overline{v_k \pi_{ij}} + \overline{v'_i v'_j v'_k} + \text{другие члены}] = \text{правая часть}, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (7.3)$$

Эти уравнения устанавливают связь турбулентных напряжений π_{ij} с другими пульсирующими величинами, но они содержат дополнительные неизвестные $\overline{v'_i v'_j v'_k}$ – моменты третьего порядка (средние значения скорости и других параметров называют моментами первого порядка, средние значения произведений двух пульсирующих величин – моменты второго порядка, а трёх – третьего). Процесс получения уравнений для моментов третьего порядка, четвёртого и т.д. может быть продолжен, но в уравнения любого порядка будут входить неизвестные моменты более высокого порядка. В итоге получится бесконечная система уравнений, но она останется незамкнутой. Для её замыкания необходимо обратиться к эмпирическим данным. Имеется много способов замыкания.

7.3. Способы замыкания

Чтобы замкнуть систему уравнений Рейнольдса, вводится понятие турбулентной вязкости. Неизвестные турбулентные напряжения считают связанными с полем скоростей осреднённого течения такой же зависимостью, какой обычное молекулярное вязкое трение связано с полем скоростей:

$$-\overline{\rho v'_i v'_j} = \mu_T \left(\frac{\partial \overline{v_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{v_j}}{\partial x_i} \right). \quad (7.4)$$

Формально это совпадает с формулой (4.17), записанной для несжимаемой жидкости. Но вместо коэффициента молекулярной вязкости μ здесь коэффициент турбулентной вязкости μ_T . Он не является свойством жидкости, в противоположность молекулярной вязкости, а зависит от характера течения: может меняться от точки к точке, может зависеть от граничных условий. Например, при течении в открытом канале μ_T имеет параболическое распределение по глубине.

После того как принята гипотеза (7.4), основной задачей становится расчёт μ_T или гурбулентной кинематической вязкости $\nu_T = \mu_T / \rho$. Простейший способ расчёта заключается в том, что подбирают подходящую эмпирическую связь μ_T с осреднёнными параметрами течения. Это можно сделать по-разному, и существует группа методов, в которых используются только уравнения для осреднённого течения и эмпирические зависимости для турбулентных напряжений.

Вторая группа методов использует эмпирические связи третьих моментов, и, стало быть, кроме уравнений для осреднённых параметров использует уравнения (7.3). Эта группа методов ещё более обширна. Наиболее известен метод, основанный на уравнении энергии пульсационного движения, которое получается из (7.3), если в нём положить $i = j$.

$$\frac{\partial K}{\partial t} + v_k \frac{\partial K}{\partial x_k} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\overline{v'_k \frac{p'}{\rho}} - \overline{v'_{ik} \tau_{ik}} + \overline{v'_k \frac{v'_i v'_i}{2}} \right] = -\pi_{ik} \frac{\partial \overline{v'_i}}{\partial x_k} - \tau_{ik} \frac{\partial \overline{v'_i}}{\partial x_k}. \quad (7.5)$$

Здесь

$$K = \frac{1}{2} (\overline{v'_i v'_i} + \overline{v'_j v'_j} + \overline{v'_k v'_k})$$

— кинетическая энергия единицы массы, совершающей пульсационное движение,

$$\tau_{ik} = \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial v'_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v'_k}{\partial x_i} \right).$$

Слагаемые в квадратных скобках — потоки кинетической энергии, обусловленные пульсациями давления, молекулярной вязкостью и турбулентными напряжениями. Эти потоки записаны под знаком дивергенции и потому выражение $\frac{\partial}{\partial x_k} [\dots]$ можно трактовать как диффузионный член уравнения энергии.

Первое слагаемое в правой части уравнения описывает передачу энергии от осреднённого к пульсационному движению. Обычно оно положительно — генерация (порождение) турбулентной энергии. Наконец, последнее слагаемое справа отражает переход кинетической энергии в теплоту в результате действия сил молекулярной вязкости — диссипацию энергии.

$$\begin{aligned} \tau_{ik} \frac{\partial v'_i}{\partial x_k} &= \nu \left(\frac{\partial v'_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v'_k}{\partial x_i} \right) \frac{\partial v'_i}{\partial x_k} = \frac{\nu}{2} \left(\frac{\partial v'_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v'_k}{\partial x_i} \right) \frac{\partial v'_i}{\partial x_k} + \frac{\nu}{2} \left(\frac{\partial v'_k}{\partial x_i} + \frac{\partial v'_i}{\partial x_k} \right) \frac{\partial v'_k}{\partial x_i} = \\ &= \frac{\nu}{2} \left(\frac{\partial v'_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v'_k}{\partial x_i} \right)^2 > 0. \end{aligned}$$

Итак, изменение кинетической энергии турбулентного движения обусловлено диффузией, генерацией и диссипацией. Это — общий принцип, и для любой переносимой течением скалярной величины F можно записать:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + v_k \frac{\partial F}{\partial x_k} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} + [\text{генерация } F] + [\text{диссипация } F], \quad (7.6)$$

где Φ – поток F вследствие диффузии.

Природу сложных процессов генерации и диссипации энергии поясним следующим образом. Существуют турбулентные вихри (моли) различных размеров, от величины порядка линейного размера объёма, где происходит движение, до мельчайших вихрей. Движение моля с линейным размером ℓ и скоростью u'_ℓ характеризуется условным числом Рейнольдса $Re(\ell) = \frac{u'_\ell \ell}{\nu}$.

Существует такой размер ℓ_0 , при котором $Re(\ell_0) \approx 1$, при этом силы вязкости становятся преобладающими и энергия пульсаций переходит в тепло. В теории турбулентности обычно имеют дело не с размерами вихрей, а с масштабом турбулентных пульсаций. Масштаб – это расстояние, на котором скорость по порядку величины не изменяется. Таким образом, при турбулентном движении происходит каскадный переход механической энергии от потока со средней скоростью к крупномасштабным пульсациям, от них – к пульсациям меньшего масштаба и т. д. На каждой ступени перехода имеет место диссипация механической энергии, а энергия мелкомасштабных пульсаций полностью переходит в тепловую энергию.

7.4. Модель Прандтля

Для наиболее простого течения, когда направление осреднённой скорости параллельно оси x_1 и её модуль изменяется только вдоль координаты x_2 , профиль осреднённой скорости изображён на рис.4.3. Имеют место поперечные и продольные пульсации скорости $v - v'_1$ и v'_2 . Для турбулентного вязкого напряжения формула (7.4) в этом случае принимает вид:

$$\tau = -\rho \overline{v'_1 v'_2} = \mu_T \frac{d\bar{v}_1}{dx_2}.$$

Л.Прандтль предложил формулу для расчёта турбулентной вязкости:

$$\mu_T = \ell^2 \left| \frac{d\bar{v}_1}{dx_2} \right|,$$

так что

$$\tau = \ell^2 \left| \frac{d\bar{v}_1}{dx_2} \right| \cdot \frac{d\bar{v}_1}{dx_2}. \quad (7.7)$$

Здесь ℓ – эмпирическая константа, называемая длиной пути смешения. Путь смешения – "расстояние в поперечном направлении течения, которое частица жидкости, двигаясь со средней скоростью своего первоначального слоя, должна пройти для того, чтобы разность её скорости и скорости течения в

новом месте стала равной осреднённому значению абсолютной величины пульсации турбулентного течения.*

Имеется некоторая аналогия между движением макроскопических объёмчиков жидкости при турбулентном течении и движением молекул газа. Масштаб турбулентности соответствует длине свободного пробега молекулы, а пульсационная скорость — её тепловой скорости. Но эта аналогия слишком поверхностна и неполна. Во-первых, размеры молей, в отличие от размеров молекул, по порядку величины равны их пути свободного пробега. Во-вторых, моли постоянно возникают и исчезают. Наконец, моли больших масштабов содержат в себе моли меньших масштабов.

Успех модели Прандтля объясняется тем, что единственная эмпирическая величина ℓ изменяется в сравнительно узких пределах по сравнению с коэффициентом турбулентной вязкости μ_T .

Например, для свободного слоя со сдвигом, как на рис. 4.3, ℓ можно считать константой, пропорциональной толщине слоя, точнее, ℓ равно 0,1 от ширины области, в которой касательные напряжения имеют существенную величину. В пограничном слое у твёрдой поверхности величина равна 0,4 от толщины слоя, а во внешней части слоя она составляет около 0,1 от толщины слоя.** Для расчёта длины пути смешения в пограничном слое предлагались различные формулы. Так, Т. Карман предложил формулу

$$\ell = k \frac{\partial v_1}{\partial x_2} / \frac{\partial^2 v_1}{\partial x_2^2},$$

где k — эмпирическая константа. Все формулы и эмпирические коэффициенты не универсальны, относятся к плоским течениям и к другим специальным случаям, непригодны, когда существенны конвекция и диффузия. Однако модель пути смешения используется в инженерных расчётах чаще, чем другие модели, так как очень проста.

Отметим также, что из формулы (7.7) следует: турбулентная вязкость равна нулю в точках, где $d\bar{v}_1/dx_2 = 0$. Это неверно, так как в центре поперечного сечения трубы как продольные, так и поперечные пульсации не равны нулю, и турбулентная вязкость не исчезает. Для устранения этого недостатка модели Прандтля было предложено много способов.

7.5. К-ε - модель

На основании теории размерностей были получены следующие результаты. Коэффициент кинематической турбулентной вязкости

* Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974.

** Гинзбург И.П. Трение и теплопередача при движении смеси газов. Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1975.

$$v_T = c_T \sqrt{K} L,$$

скорость диссипации кинетической энергии

$$\epsilon = c_D K^{3/2} / L,$$

где c_T и c_D — эмпирические константы, L — характеристический масштаб длины, аналогичный прандтлевскому пути смешения. Из этих двух формул следует, что

$$v_T = c_\mu K^2 / \epsilon, \quad c_\mu = \text{const}. \quad (7.8)$$

Кинематическую вязкость ν_T можно вычислить и воспользоваться формулой (7.4), т.е. замкнуть систему уравнений осреднённого движения (7.2), если вычислить кинетическую энергию осреднённого движения K и её диссипацию ϵ и если экспериментальным путём найти численное значение коэффициента c_μ .

Для кинетической энергии есть уравнение (7.5), но там члены, учитывающие диффузию, генерацию и диссипацию, выражаются через неизвестные пульсирующие величины. Поэтому приходится принимать различные предположения. Наиболее известное из них заключается в том, что диффузионный член в уравнении (7.5) заменяют на выражение

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{v_T}{a_1} \frac{\partial K}{\partial x_k} \right), \quad a_1 = \text{const},$$

т.е. диффузионный поток кинетической энергии, обусловленный различными физическими эффектами, считают пропорциональным самой кинетической энергии. Генерация энергии

$$-\pi_{ik} \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_k} = -\bar{v}_i' v_k' \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_k} = v_T \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \bar{v}_k}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_k} = \frac{v_T}{2} \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \bar{v}_k}{\partial x_i} \right)^2.$$

Теперь можно записать уравнение для кинетической энергии турбулентных пульсаций:

$$\frac{\partial K}{\partial t} + v_k \frac{\partial K}{\partial x_k} - \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{v_T}{a_1} \frac{\partial K}{\partial x_k} \right) = \frac{v_T}{2} \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \bar{v}_k}{\partial x_i} \right)^2 - \epsilon. \quad (7.9)$$

Уравнение для скорости диссипации кинетической энергии ϵ получается на основании уравнения (7.6) и некоторых дополнительных соображений. Запишем его без обсуждения:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + v_k \frac{\partial \epsilon}{\partial x_k} - \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{v_T}{a_2} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_k} \right) = c_1 \frac{\epsilon}{K} \frac{v_T}{2} \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \bar{v}_k}{\partial x_i} \right)^2 + c_2 \frac{\epsilon^2}{K}. \quad (7.10)$$

Безразмерные эмпирические константы в уравнениях (7.9), (7.10) имеют следующие значения:

c_p	a_1	a_2	c_1	c_2
0,09	1,00	1,30	1,44	1,92

Система гидродинамических уравнений, дополненная уравнениями (7.9), (7.10), замкнута. Модель турбулентности, использующая эти уравнения, называется *K-ε*- моделью.

7.6. Турбулентная теплопроводность и турбулентная диффузия

До сих пор речь шла об уравнениях Навье-Сокса, о других гидродинамических уравнениях намеренно умалчивалось. Запишем теперь уравнение энергии (4.10) для однокомпонентной вязкой жидкости при постоянной плотности и постоянных физических свойствах; ρ , c_p , λ постоянны, т.е. все упрощения, которые были приняты при записи уравнений (7.1), сохраняются.

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \frac{dp}{dt} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \tau_{ij} \nabla_i v_j.$$

Как и прежде представим мгновенные значения параметров в виде суммы средних значений и пульсационных составляющих. Получим после осреднения:

$$\rho c_p \frac{d\bar{T}}{dt} = \frac{d\bar{p}}{dt} - \lambda \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x^2} + \bar{\tau}_{ij} \nabla_i \bar{v}_j - \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho c_p \overline{T'v'_i}) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\overline{p'v'_i}) + \overline{\tau'_{ij} \nabla_i v'_j}.$$

Два последних слагаемых отражают мощность сил, вызванных турбулентными пульсациями давления и вязких напряжений; обычно они малы по сравнению с другими слагаемыми. Напротив, слагаемым

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho c_p \overline{T'v'_i})$$

пренебрегать нельзя. По аналогии с законом Фика (4.12) запишем

$$\mathbf{q}_T = \rho c_p \overline{T'v'_i} = -\lambda_T \text{grad} T, \quad (7.11)$$

где λ_T – коэффициент турбулентной теплопроводности.

Аналогично, в уравнении неразрывности (4.5), записанном без учёта химических реакций, появляется дополнительный турбулентный поток массы (напомним, k – номер компонента газовой смеси.):

$$\mathbf{j}_T^k = -D_T \text{grad} Y^k, \quad (7.12)$$

где D_T – коэффициент турбулентной диффузии, одинаковый для всех компонентов.

Экспериментально установлено, что турбулентные числа Прандтля и Шмидта близки к единице,

$$\text{Pr}_T = \frac{\mu_T c_p}{\lambda_T} = 1, \quad \text{Sc}_T = \frac{\mu_T}{\rho D_T} = 1,$$

поэтому для расчёта турбулентных параметров переноса (μ_T , λ_T , D_T) достаточно знать один из них. Метод расчёта μ_T мы уже обсудили, и вопрос о расчёте λ_T и D_T исчерпан. Но есть другие вопросы. Они возникают в связи с тем, что высокотемпературная реагирующая газовая смесь обладает рядом особенностей по сравнению с несжимаемой инертной жидкостью.

7.7. Турбулентность в реагирующей среде

В процессе горения плотность газов может меняться в несколько раз, допущение о её постоянстве является слишком грубым. Турбулентные напряжения в уравнении (7.2) появились при осреднении произведения $v_i v_j$. При переменной плотности надо осреднять произведение трёх сомножителей:

$$\overline{\rho v_i v_j} = \overline{\rho} \cdot \overline{v_i} \cdot \overline{v_j} + \overline{\rho' v_i v_j} + \overline{v_i} \cdot \overline{\rho' v_j'} + \overline{v_j} \cdot \overline{\rho' v_i'} + \overline{\rho' v_i' v_j'},$$

и немедленно следуют существенные осложнения.

Кроме способа осреднения, который здесь использовался, известен другой, предложенный Фавром: вычисляется не среднее значение скорости, а среднее от плотности потока массы. При этом средняя скорость

$$\overline{v_i} = \frac{\overline{\rho v_i}}{\overline{\rho}},$$

причём

$$\overline{\rho v_i} = \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} \rho(T) v_i(T) dt.$$

По-прежнему, T – период осреднения. Используя такой способ, можно получить уравнение типа (7.6). Далее, как и при обычном способе осреднения, на основании разных дополнительных предположений получают замыкающие связи; понятно, привлекаются эмпирические данные. Способ осреднения и детали вывода уравнений по типу K - ε - модели, возможно, и не имеют большого значения, так как сходимости расчётов с экспериментом добиваются подбором эмпирических коэффициентов.

Ещё один источник трудностей обусловлен химическими реакциями. В иллюстративных целях ограничимся случаем простой реакции: $A+B = C+D$; температура и плотность постоянны. По закону действующих масс скорость образования продуктов C и D равна $w = \rho^2 k Y_A Y_B$, что после осреднения даёт

$$\overline{w} = \rho \left(\overline{Y_A} \overline{Y_B} + \overline{Y_A Y_B} \right).$$

Для слагаемого $\overline{Y_A Y_B}$ в настоящее время нет общепризнанной модели замыкания, разные исследователи используют различные подходы. Сравнительно просто обстоит дело в двух предельных случаях.

Первый предельный случай: характерное время химической реакции t_x намного больше характерного времени турбулентных пульсаций t_{Π} . Иначе говоря, реакция развивается медленно по сравнению с изменениями гидродинамических параметров, состав среды не успевает измениться – "замороженный" состав. Второй предельный случай противоположен первому: если $t_x \ll t_{\Pi}$, то при турбулентных пульсациях состав всё время равновесный и вычисляется по мгновенным значениям термодинамических параметров.

Понятия "замороженного" и равновесного составов употребляются в более широком смысле, безотносительно к турбулентности. В зависимости от особенностей изучаемого явления выделяют характерное время химического процесса (например, время релаксации процесса образования NO, см. задачу 3.4) и характерное время физического процесса (например, время пребывания частицы газа в топочной камере, время конвективного переноса в пограничном слое и пр.). Отношение

$$Dm = \frac{t_{\Phi}}{t_x}$$

называется числом Дамкелера.

Если $Dm \rightarrow 0$, то время протекания химической реакции намного больше времени пребывания частиц в потоке и, стало быть, химические реакции не успевают проявить себя, их можно не учитывать, а смесь газов считать химически инертной, "замороженной". Если же $Dm \rightarrow \infty$, то в каждой точке потока очень быстро устанавливаются такие концентрации реагентов, которые отвечают конечному итогу химических реакций – равновесному составу. Распределение концентраций в этом случае будет зависеть от местных значений температуры и давления, а не от процессов конвекции и диффузии.

Говоря о взаимодействии турбулентности и химической кинетики, трудно указать конкретные значения t_{Π} и t_x : имеется широкий спектр величин t_{Π} , так как существуют одновременно пульсации разных масштабов, так же и времена релаксации разных реакций могут различаться на много порядков.

При температуре $T \sim 1000$ К перенос энергии излучением начинает играть заметную роль. При турбулентных пульсациях температуры лучистый тепловой поток больше, чем при средней температуре. Обратное влияние: лучистый теплообмен между турбулентными образованиями (молями) и "высвечивание" высокотемпературных молей приводят к уменьшению пульсаций температуры. При температуре $T \sim 2000$ К и выше происходит термическая диссоциация газов. Продукты сгорания приобретают новое качество – электропроводность; здесь можно говорить о взаимодействии турбулентности с электрическим полем. Затронутые здесь вопросы изучены мало, и в практической теории горения не учитываются.

7.8. Режимы турбулентного горения

Изложение проблем турбулентного горения было ориентировано на то, чтобы получить замкнутую систему уравнений, а потом и решить её. Целесообразно обсудить и другой, нематематический подход к этой сложной проблеме. Ограничимся случаем предварительно перемешанных газообразного топлива и воздуха.

Достаточно крупномасштабная турбулентность приводит, по представлению Дамкелера, к искривлению ламинарного фронта пламени, но не искажает его внутреннюю структуру. Мелкомасштабная турбулентность увеличивает интенсивность процессов переноса – возрастают коэффициенты вязкости, теплопроводности и диффузии, возможно, возрастают и скорости химических реакций. А положение фронта пламени при этом не меняется. Так вводится представление о двух предельных режимах распространения турбулентного пламени.

В режиме мелкомасштабной турбулентности можно использовать результаты теории ламинарного пламени, если молекулярные коэффициенты переноса и скорости реакций просто заменить соответствующими значениями для турбулентных потоков. Скорость распространения турбулентного пламени по аналогии с формулой (5.22):

$$v_T = \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{\lambda_T}{c_p}} w_T.$$

Если не учитывать непонятое до конца влияние турбулентности на скорость химической реакции, то для толщины зоны реакции δ и для скорости пламени v можно записать:

$$\frac{\delta_T}{\delta_L} = \frac{v_T}{v_L} = \sqrt{\frac{\lambda_T}{\lambda_L}},$$

где индексами помечены турбулентный и ламинарный режимы течения.

В режиме крупномасштабной турбулентности справедлива модель искривлённого фронта пламени. Он формируется так, как это изображено на рис. 7.2. Вверху – фронт пламени в стационарном ламинарном потоке – плоский фронт. Внизу – мгновенный профиль скорости турбулентного потока. Он искривлён на участке a , изогнут вправо, образуя конус, так как здесь местная скорость больше скорости ламинарного пламени (последняя равна средней скорости движения). На участке b по той же причине образуется обратный конус пламени. Поверхности этих конусов со временем будут увеличиваться,

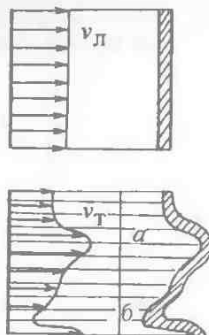


Рис. 7.2

если профиль движения смеси сохранится, т.е. если скорость горения будет всё время меньше (больше) средней скорости смеси.

Отношение поверхности фронта к сечению потока значительно больше, чем в ламинарном режиме. Если предположить, что для любого элемента искривлённого фронта нормальная к фронту скорость распространения зоны горения равна ламинарной скорости горения, то расчёт турбулентной скорости сведётся к расчёту поверхности искривлённого фронта. Задача сводится к определению формы поверхности пламени.

Таким образом, фронт пламени, который в ламинарном потоке является гладким, сильно искривляется крупномасштабной турбулентностью и даже может быть разрушен на изолированные островки горящего газа. Иначе говоря, искривлённый фронт при определённых условиях становится неустойчивым, выступы на фронте замыкаются (рис.7.3), образуются отдельные объёмчики, окружённые пламенем (объёмное горение). Горящие объёмы – моли

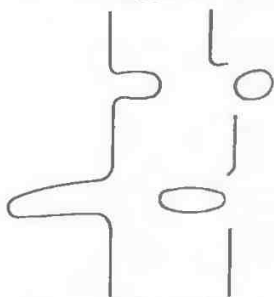


Рис. 7.3

– из зоны горения выбрасываются пульсациями в свежую смесь, перемешиваются с соседними молями (в мелкомасштабных пульсациях); повышают температуру и увеличивают концентрацию активных центров негорящих молей, последние воспламеняются, и турбулентными пульсациями тоже выбрасываются в свежую смесь. Зона горения получается раздробленной на маленькие очаги – "микрообъёмы". Быстрые реакции внутри них проявляют себя в виде взрывов; этим объясняется характерный шум пламени. При сильной турбулентности из зоны пламени вырываются языки, которые проникают в ещё незагоревшийся газ, охватывают его отдельные участки, вовлекают их в процесс горения. Пламя бушует, увеличивается и турбулентность.

Задача 7.1. Используя интегральные характеристики течения в турбулентной струе, найти профиль продольной скорости (см. рис. 4.5).

Решение. Вязкие турбулентные напряжения в струе, рассматриваемой как пограничный слой, пропорциональны градиенту средней продольной скорости по поперечной координате:

$$\tau = -\rho u'v' = \mu_T \frac{d\bar{u}}{dy}$$

По Прандтлю

$$\mu_T = \ell^2 \left| \frac{d\bar{u}}{dy} \right|$$

Так что

$$\rho u'v' = \ell^2 \frac{d\bar{u}}{dy} \left| \frac{d\bar{u}}{dy} \right|$$

Пульсации u' и v' связаны посредством уравнения неразрывности и одного порядка $|u'| \sim |v'|$. Из последнего равенства следует:

$$|u'| \sim \ell \left| \frac{d\bar{u}}{dy} \right|$$

Экспериментально установлено, что $\ell \sim Y$, поэтому

$$|u'| \sim Y \left| \frac{d\bar{u}}{dy} \right| \quad (a)$$

Сечение струи тем больше, чем больше модуль поперечной пульсации по отношению к средней продольной скорости: расширение обусловлено пульсациями. С учётом того, что $|u'| \sim |v'|$, запишем

$$\frac{dY}{dx} \sim \frac{|u'|}{u} \quad (b)$$

Наконец,

$$\frac{d\bar{u}}{dy} \sim \frac{\bar{u}}{Y} \quad (c)$$

потому что скорость на оси струи постепенно уменьшается до нуля на внешней границе.

Из соотношений (a) – (c) получаем:

$$\frac{dY}{dx} \sim \frac{|u'|}{u} \sim Y \left| \frac{d\bar{u}}{dy} \right| \frac{1}{u} \sim Y \frac{\bar{u}}{Y} \frac{1}{u} \sim 1, dY \sim dx.$$

Продольное сечение струи ограничено прямыми линиями.

Закон сохранения импульса для потока в струе:

$$\rho u^2 F = \text{const},$$

где F – поперечное сечение струи. Если струя круглая, то $F = \pi Y^2$. Отсюда легко найти

$$u = \frac{c_1}{ax+b}, \quad a, b, c_1 = \text{const}.$$

Аналогично можно найти $\bar{u}(x)$ для плоской струи, которая формируется при истечении из узкой и длинной щели с линейным размером L по направлению, перпендикулярном плоскости рисунка; L в любом сечении велико и изменяется незначительно, так что $F = 2YL = \text{const} \cdot Y$. Приведём результат в сравнении с экспериментальными данными:

Струя	Решение	Эксперимент
Круглая	$u(x) = \frac{c_1}{ax+b}$	$\frac{0,96r}{a_1x + 0,29r}$
Плоская	$u(x) = \frac{c_2}{\sqrt{ax+b}}$	$\frac{1,2b}{\sqrt{a_2x + 0,41b}}$

Здесь r – радиус отверстия, b – ширина щели, коэффициент a имеет разные численные значения в разных формулах, учитывает неравномерность поля скоростей и интенсивность турбулентности. Он тоже определяется экспериментально.

Контрольные вопросы

1. В чём смысл операции осреднения параметров турбулентного потока?
2. Что такое турбулентные напряжения?
3. В чём заключается основная проблема полумпирических теорий турбулентности?
4. Как определена турбулентная вязкость?
5. Как Вы понимаете конвективный и диффузионный потоки кинетической энергии турбулентного движения? Генерацию энергии и её диссипацию?
6. Что означает длина пути смешения?
7. В чём отличие теории турбулентности от кинетической теории газов?
8. Откуда поступает и куда уходит энергия, обеспечивающая турбулентное движение?
9. В турбулентной среде лучистый тепловой поток больше, чем при средней температуре. Как это можно объяснить?
10. Каковы исходные положения $K-\epsilon$ модели турбулентности?
11. Что значит турбулентная теплопроводность и турбулентная диффузия? Какова связь между ними?
12. Что такое "замороженное" течение? Равновесное течение?
13. Поясните механизмы поверхностного и объёмного горения.

Библиографический список

1. Вильямс Ф.А. Теория горения. М.: Наука, 1971.
2. Зельдович Я.Б. и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
3. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением: Пер. с англ. / Ред. Б.А. Хрусталёв. М.: Мир, 1975.
4. Основы практической теории горения / Под ред. В.В. Померанцева. Ленинград: Энергоатомиздат, 1986.
5. Алексеев Б.В., Гришин А.М. Физическая газодинамика реагирующих сред. М.: Высш. шк., 1985.
6. Образование и разложение загрязняющих веществ в пламени. Пер. с англ. / Ред. Н.А. Чигир. М.: Машиностроение, 1981.