

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КИНЕТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ ГЕКСОГЕНА. II. ПОСТРОЕНИЕ УКОРОЧЕННОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Н. Е. Ермолин, В. Е. Зарко\*

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Новосибирск

\*Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск

Построен укороченный кинетический механизм с учетом различных граничных условий и значительного разброса данных по константам скоростей элементарных стадий. Выделены кинетические схемы, с различной степенью точности описывающие химическую структуру пламен. Максимально усеченный механизм состоит из 83 стадий и 29 компонентов. Тепловые потоки, а также профили температуры и основных (по массе) компонентов, рассчитанные по полному и укороченному (редуцированному) механизмам, хорошо согласуются между собой.

## ПОСТРОЕНИЕ УКОРОЧЕННОГО КИНЕТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА

С учетом значительного разброса данных по константам скоростей элементарных стадий отбор ведущих стадий и компонентов из табл. 2 работы [1] проведен как с использованием констант из механизмов [2, 3], так и при вариации констант скоростей.

В указанном в [1] диапазоне давлений и множестве составов и констант скоростей элементарных стадий отбор ведущих стадий и компонентов проведен с использованием методики [4]. Согласно [4] роль  $i$ -го компонента и  $j$ -й стадии характеризуется интегральными параметрами  $\varepsilon_i$  и  $\delta_{ij}$ , меняющимися в пределах от 0 до 1. Здесь  $\varepsilon_i$  — величина относительного производства  $i$ -го компонента,  $\delta_{ij}$  — относительный вклад  $j$ -й стадии в производство  $i$ -го компонента. Ведущими считаются компоненты с  $\varepsilon_i > \varepsilon$  и стадии с  $\delta_{ij} > \delta$  хотя бы для одного из анализируемых компонентов. В зависимости от значений  $\varepsilon$  и  $\delta$  получаются укороченные (редуцированные) механизмы, с различной степенью точности аппроксимирующие полный механизм.

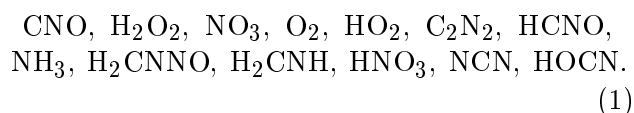
Результаты отбора представлены ниже для второй ветви распада RDXR (по нашему мнению, наиболее предпочтительной) — по каналу В [1].

Работа выполнена при частичной поддержке программы «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки» (проект К-1080).

Распределение компонентов по производству в зависимости от значений констант скоростей можно записать в следующем виде:

$0 \leq \varepsilon \leq 0,01$	—	CNO, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> ,
$0,01 < \varepsilon \leq 0,03$	—	O <sub>2</sub> , HO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , HCNO, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> CNNO, H <sub>2</sub> CNH, HNO <sub>3</sub> , NCN,
$0,03 < \varepsilon \leq 0,05$	—	N <sub>2</sub> H, HOCN
$0,05 < \varepsilon \leq 0,1$	—	N, NCO, CN, CO <sub>2</sub> .

Производство остальных компонентов превышает 0,1. Таким образом, частичное усечение механизма можно провести путем исключения из полного механизма компонентов с малым производством:



Кроме того, для рассматриваемой ветви, как обсуждалось в [1], можно исключить частицу RDXRO, исключив стадию 136 и заменив в стадии 170 RDXRO на RDXR. При исключении других компонентов необходима корректировка констант скоростей. Так, исключение N<sub>2</sub>H в случае граничных условий (1) [1] приводит к сдвигу температурного профиля в светящейся зоне на  $\approx 0,3$  мм от поверхности горения. А в отдельных расчетах исключение какого-либо из компонентов N<sub>2</sub>H, N, NCO, CN, CO<sub>2</sub> или компонентов с  $\varepsilon > 0,1$  вызывает сильное изменение структуры пламени. В случае первой ветви распада RDXR (канал А [1]) такое

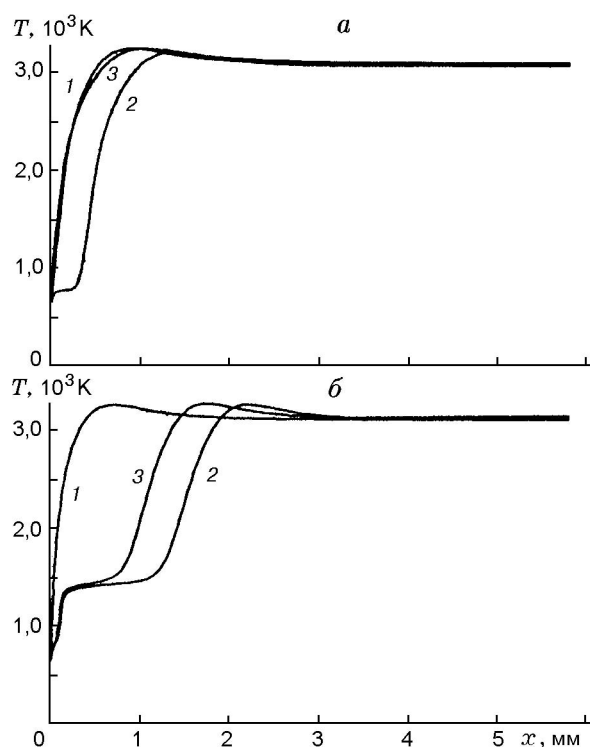


Рис. 1. Влияние  $O_2$ :

$p = 1$  атм, постоянная площадь поперечного сечения струйки тока; а — канал А:  $m$ ,  $кг/(м^2 \cdot с)$ : 1 — 1,9; 2, 3 — 2,1 (в варианте 3 исключен  $O_2$ ); б — канал В:  $m$ ,  $кг/(м^2 \cdot с)$ : 1 — 1,4; 2, 3 — 1,6 (в варианте 3 исключен  $O_2$ )

редуцирование химического механизма приводит к изменению более чем на 30 % ширины зоны распада пара или значительному изменению мольных долей основных по массе компонентов. В случае разложения RDXR по каналу А производства компонентов из (1) по-прежнему малы. Однако величины производств несколько меняются. Так, производство  $O_2$  и  $N_2H$ ,  $HO_2CN$  возрастает: значения  $\varepsilon$  для этих компонентов находятся в пределах  $0,03 < \varepsilon \leq 0,05$  и  $0,05 < \varepsilon \leq 0,1$  соответственно.

Заметим, что в [5] наряду с другими частицами предлагается исключить  $H_2O_2$ ,  $NCN$ ,  $CNO$ ,  $HCNO$ ,  $NO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2CNH$ ,  $H_2CNO$ , а также RDXR, RDXRO как промежуточные. В механизме [3] отсутствуют  $H_2O_2$ ,  $NCN$ ,  $NO_3$ ,  $HNO_3$ . Как отмечено в [1], частица  $H_2CNO$  играет важную роль в механизме горения. Ее исключение при граничных условиях (1) [1] приводит к сдвигу светящейся зоны приблизительно на 0,8 мм к начальному расчетному сечению.

Как показывают расчеты, влияние компонентов с малым производством может быть различным. Например, для граничных условий из табл. 3 [1] исключение  $O_2$  вызывает незначительное сужение реакционных зон и увеличение в начальном сечении тепловых потоков на  $2,8 \div 21,7$  % для состава № 1 либо на  $0,1 \div 4,6$  % для состава № 2. Однако в случае массовых расходов, близких к критическим, исключение  $O_2$  приводит к сильному изменению структуры реакционных зон (рис. 1).

В табл. 1 приведены группы реакций, дающих соответственно вклад  $0,1 \leq \delta \leq 1$ ,  $0,2 \leq \delta \leq 1$  и  $0,3 \leq \delta \leq 1$  в производство хотя бы одного из компонентов. Вклад брутто-стадии 263 в производство превышает 0,3. Однако, в соответствии с замечаниями [1] о роли стадии 263, в табл. 1 и ниже она исключена из рассмотрения. Редуцированные механизмы могут быть получены путем комбинаций групп компонентов и групп реакций с заданными значениями  $\varepsilon$  и  $\delta$ . Минимальный из рассмотренных ниже редуцированных механизмов получен исключением 14 компонентов и стадий с  $\delta < 0,2$ . Он содержит 29 компонентов и 83 стадии и приведен в табл. 1. Сопоставление свойств редуцированных механизмов с полным проводилось с учетом как температурного и концентрационных профилей основных (по массе) компонентов, так и тепловых потоков в начальном расчетном сечении.

В табл. 2 приведены механизмы, соответствующие принятым значениям  $\delta$  и максимальному числу исключенных компонентов. Дополнительно в таблицу включены механизмы № 5, 10, отличающиеся от механизмов № 4, 9 лишь наличием стадий 89, 254, влияющих на сдвиг светящейся зоны и ширину зоны распада пара. Результаты сопоставления свойств механизмов при граничных условиях (1) [1] приведены в табл. 2 и на рис. 2. Данные, полученные на основе расчетов по полному и редуцированному механизмам из табл. 2, за исключением механизмов № 4 и 9, хорошо согласуются между собой. В частности, различие тепловых потоков в начальном сечении не превышает 1 %. Для механизмов № 4, 9 различие тепловых потоков в начальном сечении также мало ( $\approx 6$  %), однако сдвиг светящейся зоны значителен.

При проведении расчетов с использованием механизмов из табл. 2 и с граничными условиями из табл. 3 [1] расхождение данных, полученных на основе полного и редуцированных

Таблица 1

Распределение стадий по вкладам в производство компонентов

0,1 ≤ δ ≤ 1,0 (149 стадий)	
1, 2, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 15, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 37, 38, 39, 40, 44, 45, 47, 50, 51, 52, 53, 55, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 65, 66, 67, 68, 70, 72, 73, 76, 77, 78, 79, 82, 83, 89, 90, 94, 98, 101, 102, 103, 107, 108, 109, 112, 115, 118, 119, 120, 121, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 138, 139, 142, 143, 144, 145, 146, 149, 151, 152, 153, 154, 156, 157, 158, 161, 162, 163, 164, 165, 167, 169, 170, 172, 175, 177, 179, 180, 184, 185, 186, 190, 191, 194, 197, 198, 207, 208, 211, 212, 213, 216, 217, 218, 220, 222, 223, 224, 228, 231, 233, 236, 239, 240, 241, 243, 244, 245, 248, 253, 254, 255, 256, 258, 260	
0,2 ≤ δ ≤ 1,0 (127 стадий)	
2, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 15, 19, 20, 21, 23, 24, 27, 29, 30, 31, 32, 33, 37, 38, 39, 40, 44, 47, 50, 51, 52, 53, 55, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 65, 66, 67, 68, 70, 72, 76, 77, 78, 79, 82, 83, 89, 90, 98, 101, 102, 103, 107, 108, 109, 118, 119, 120, 121, 125, 126, 127, 128, 129, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 138, 139, 142, 143, 144, 145, 146, 149, 151, 152, 153, 154, 156, 157, 158, 162, 163, 164, 165, 169, 170, 172, 177, 179, 180, 186, 194, 198, 207, 211, 212, 213, 218, 220, 222, 223, 224, 228, 231, 233, 236, 239, 240, 241, 243, 244, 245, 248, 253, 254, 255, 256, 258, 260	
0,3 ≤ δ ≤ 1,0 (104 стадии)	
2, 6, 7, 8, 9, 11, 13, 15, 19, 20, 21, 23, 24, 27, 29, 30, 31, 32, 33, 37, 38, 39, 40, 47, 50, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 65, 66, 67, 68, 70, 72, 76, 77, 79, 90, 98, 101, 102, 103, 107, 109, 118, 119, 126, 127, 128, 129, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 138, 139, 142, 143, 144, 145, 146, 151, 152, 153, 154, 157, 158, 162, 163, 164, 165, 169, 170, 172, 177, 179, 198, 211, 212, 213, 218, 222, 223, 224, 228, 231, 233, 236, 239, 240, 241, 243, 244, 253, 255, 256, 258, 260	
Минимальный механизм (29 компонентов, 83 стадии)	
Исключены стадии с $\delta \leq 0,2$ и 14 компонентов: CNO, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , HO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , HCNO, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> CNNO, H <sub>2</sub> CNH, HNO <sub>3</sub> , NCN, HOCN, RDXRO. В стадии 170 RDXRO заменен на RDXR	
2, 6, 8, 13, 15, 19, 20, 24, 27, 30, 32, 33, 38, 40, 44, 47, 50, 51, 52, 53, 55, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 65, 66, 67, 68, 70, 72, 77, 78, 79, 82, 83, 89, 90, 101, 102, 103, 107, 108, 109, 119, 120, 121, 125, 126, 131, 132, 133, 134, 135, 138, 142, 143, 144, 145, 146, 149, 154, 156, 169, 170, 172, 179, 180, 186, 194, 198, 207, 212, 228, 233, 236, 253, 254, 255, 256, 260	

механизмов № 5, 10, оказалось значительным при низких давлениях ( $p \leq 5$  атм). Так, для состава № 2 тепловые потоки в начальном сечении, полученные с использованием механизмов № 5, 10, превышают в  $\approx 1,8$  раз тепловые потоки, полученные с использованием полного механизма. В случае механизма № 4 тепловые потоки в начальном сечении хорошо согласуются с тепловыми потоками, полученными на основе полного механизма (на  $8 \div 21$  % больше, чем для полного механизма для состава № 1, и на  $1 \div 12,6$  % меньше, чем для полного механизма

для состава № 2). В случае механизма № 9 для состава № 2 происходит значительное замедление реакции горения: по сравнению с полным механизмом тепловой поток в начальном сечении уменьшается в 1,98 раз при  $p = 5$  атм и не более чем в 1,25 раз для других значений давления. Следует заметить, что основным отличием результатов расчетов по полному и редуцированным механизмам № 4, 5, 9, 10 является изменение ширины реакционных зон. Концентрационные профили основных компонентов качественно хорошо согласуются. Из других меха-