

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования

«Южно-Уральский государственный университет»

(национальный исследовательский университет)

Факультет «Математика, механика и компьютерные науки»

Кафедра «Вычислительная механика»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

_____ /Ю.М.Ковалёв

_____ /2019г.

Численное моделирование воспламенения газовых смесей

в адиабатических условиях

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ-01.03.03.2019.129-13.ПЗ ВКР

Руководитель работы, ст. преподаватель

_____ /Е.Е.Пигасов

_____ /2019г.

Автор работы

студент группы ЕТ-410

_____ /П.Е.Мальцева

_____ /2019г.

Нормоконтролер, доцент

_____ /Н.Л.Клиначева

_____ /2019г.

Челябинск 2019

АННОТАЦИЯ

Мальцева П.Е. Численное моделирование воспламенения газовых смесей в адиабатических условиях.– Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-410, 45 с., 16 ил., библиогр. список – 12 наим., 1 прил., 6 л.

В данной работе рассматривается математическая модель расчёта величины задержки воспламенения в реагирующей газовой смеси для адиабатического реактора, реализован вычислительный алгоритм с помощью программы в среде MATLAB. Вычисленные значения не противоречат эксперименту. Выбор кинетики окисления водорода связан с перспективностью использования водорода как альтернативного вида топлива. Рассмотрение кинетики окисления метана связано с очень большой распространенностью этого газа в природе и широким использованием в быту, промышленности.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1 Обзор литературы	5
2 Тепловое воспламенение	9
2.1 Уравнения теории теплового взрыва	9
2.2 Адиабатический реактор	11
2.3 Тепловой взрыв в адиабатических условиях	12
2.4 Жёсткие системы ОДУ	15
3 Постановка задачи	16
3.1 Вывод уравнений для идеального газа	17
3.2 Поставленные задачи	19
3.3 Алгоритм расчёта	20
4 Тестовые задачи	21
4.1 Окисление водорода	21
4.1.1 Данные эксперимента	23
4.1.2 Одностадийная реакция	24
4.1.3 Короткая кинетика	25
4.1.4 Полная кинетика	26
4.1.5 Расчёт для водородосодержащей смеси с присутствием воды	28
4.2 Окисление метана	30
4.2.1 Короткая кинетика	31
4.2.2 Полная кинетика	31
Заключение	37
Библиографический список	38
ПРИЛОЖЕНИЯ	40

Введение

Горение – физико-химический процесс, один из значимых для человеческой практики. В широком смысле слова, под горением понимают интенсивно протекающие химические реакции окисления вещества, при которых происходит выделение тепла, и которые, как правило, сопровождаются свечением. При горении освобождается потенциальная энергия химических соединений. Выделившееся в результате химических реакций тепло идёт на дальнейший нагрев продуктов сгорания (веществ, образующихся в результате реакции), или передается окружающей среде.

Особенность горения в том, что условия для ускоренного протекания реакции создаются самой реакцией (выделение тепла в результате реакции и получение веществ в результате реакции, способствующих дальнейшему её протеканию, т.е. катализаторов). Таким образом, под горением понимают протекание химической реакции в условиях самоускорения, с выделением и накоплением в системе большого количества тепла, а так же продуктов реакции, являющихся её катализаторами.

Одной из областей, применяющих процессы горения, является теплоэнергетика. Тепловые электростанции вырабатывают электроэнергию с помощью преобразования химической энергии топлива в результате сгорания веществ в механическую энергию, а затем и вращением ротора электрогенератора в электрическую. Без энергии горения не обходится получение чёрных и цветных металлов, стекла, керамики (нагрев и плавление). Взрывные процессы эффективны при добыче полезных ископаемых, строительных работах. Например, буровзрывные работы используются при строительстве туннелей, сооружении разведочных и эксплуатационных горных выработок.

Вопросы горения так же интересны экологии. Сегодня человечество производит большое количество отходов, которые есть необходимость как-либо утилизировать или подвергать переработке. Одним из способов является сжигание. Здесь интересны механизмы сжигания и образования экологически вредных продуктов. Исследования проводятся с целью найти условия, при которых содержание вред-

ных веществ попадающих в атмосферу в результате горения минимально.

Теория горения находит применение при создании водородных бомб, ракет и других устройств.



Рисунок 1: Первая водородная бомба, выпускавшаяся серийно и принятая на вооружение авиации. Окончание разработки - 1962 г. Фото: Музей ядерного оружия РФЯЦ-ВНИИТФ.

В течение многих лет практика использования огня и процессов горения развивалась эмпирически. Вместе с развитием химии началось изучение процессов горения средствами и методами науки (XVIII век).

История развития теории горения отражает так же и историю развития техники, поскольку процесс горения часто используется для технологических целей. Например, при резке металлов, в доменном процессе и так далее.

Что касается современной теории горения, временем её зарождения принято считать конец XIX века. Это было связано с появлением двигателей внутреннего сгорания, а так же с зарождением взрывного дела. В XX веке теорией горения и взрыва занимались Д.А. Франк-Каменецкий (теория теплового взрыва), Н.Н. Семёнов (общая теория цепных процессов), Я.Б. Зельдович (детонационное горение), Ю.Б. Харитон, О.М.Тодес и др.

1 Обзор литературы

Первая работа по теории теплового взрыва была опубликована Н.Н.Семёновым в 1928 году. Это было началом создания теории теплового взрыва и рассмотрения задач горения газовых смесей. Согласно этой теории, в химических реакциях с выделением тепла при определённых условиях тепло не успевает отводиться из зоны реакции и вызывает увеличение температуры смеси. Тем самым происходит ускорение реакции и выделение ещё большего количества тепла. Если рост количества тепла в системе идет быстрыми темпами, то реакция может завершиться взрывом.

Рассматривается простейший случай. [1] В сосуде объемом V при давлении P находится горючая смесь. Температура стенок сосуда T_0 постоянна. Делаем допущение, что температура внутри одинакова и равна T , концентрация веществ реагирующей смеси до момента воспламенения также постоянна.

Скорость выделения тепла в сосуде:

$$\frac{dQ}{d\tau} = AP^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

В приведенной записи A – предэкспоненциальный множитель, P – давление, E – энергия активации реакции, n – порядок реакции, T – температура смеси, R – газовая постоянная.

Скорость отвода тепла из сосуда:

$$\frac{dq}{d\tau} = \alpha S(T - T_0).$$

S – площадь поверхности стенок сосуда, α – коэффициент теплоотдачи с поверхности.

Соотношение между скоростями тепловыделения и теплоотдачи показано на рисунке 2. Рассмотрим рисунок слева. При изменении скорости тепловыделения по первой кривой до точки T'_1 скорость $\frac{dQ}{d\tau}$ возрастает, далее кривая лежит ниже прямой для скорости теплоотвода и потому рост температуры после достижения T'_1 наблюдаться не будет. При изменении по второй кривой $\frac{dQ}{d\tau}$ возрастает до T_1 . Точка, где кривые касаются, – точка неустойчивого равновесия. При увеличении T_1 на малое значение произойдет самовоспламенение. При движении по кривой

3 количество производимого тепла всегда выше тепла отводимого из системы, температура смеси будет повышаться и в конце произойдет самовоспламенение смеси. Точно так же можно посмотреть, что будет происходить при различной

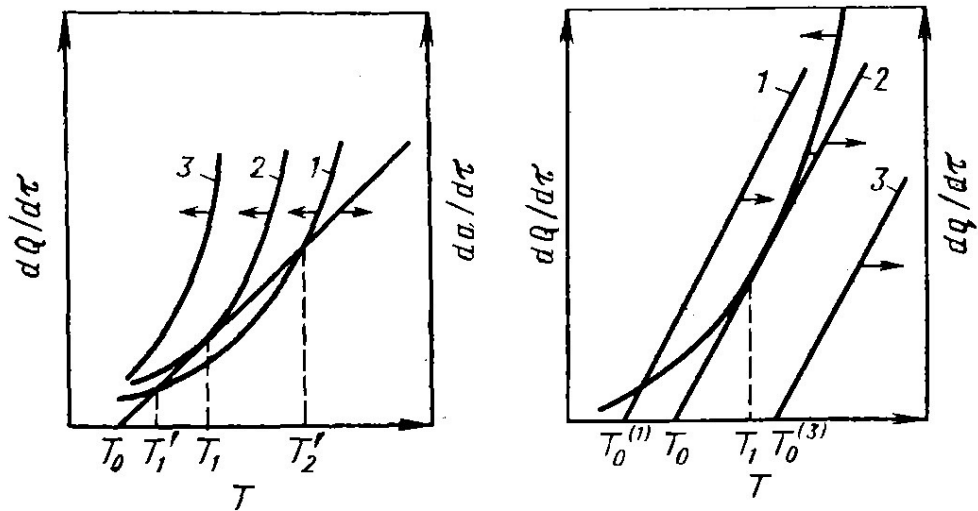


Рисунок 2: Температурные зависимости скоростей тепловыделения и теплоотдачи при разных давлениях (слева) и различной начальной температуре (справа).

начальной температуре в сосуде (рисунок справа).

Условие перехода системы в состояние, в котором может произойти самовоспламенение запишем как равенство производных по температуре от скоростей тепловыделения и теплоотвода.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dQ}{d\tau} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dq}{d\tau} \right)$$

Из этого соотношения получается выражение для температуры самовоспламенения:

$$T_B = T_0 + \frac{RT_0^2}{E}$$

Из равенства скоростей и выражения для T_B получаются соотношения Семёнова-Загулина:

$$\begin{aligned} \lg(P_k p / T_0^{1+2n}) &= \frac{A}{T} + B, \\ A &= E \lg e / nR, \\ B &= \frac{1}{n} \lg \alpha S / 510^{-3} V Q. \end{aligned}$$

Эти соотношения определяют область, в которой смесь самовоспламеняется. Здесь n – порядок реакции, Q – тепловой эффект реакции, V – объём смеси.

Это и есть теория, разработанная Семёновым Н.Н. в 1928 г. Теоретическое рассмотрение теплового воспламенения приводит к существованию критических значений температуры и давления, при которых происходит самовоспламенение смеси.

Есть и другие теории теплового воспламенения. О.М. Тодес решил нестационарную задачу о тепловом воспламенении (1933). В 1939 в журнале физической химии была опубликована статья Д.А. Франк-Каменецкого "Распределение температур в реакционном сосуде и стационарная теория теплового взрыва.". Теория учитывает распределение температур внутри сосуда. Вместе с Я. Б. Зельдовичем была решена задача о распространении ламинарного пламени в предварительно перемешанных смесях.

Классическая теория теплового воспламенения разрабатывалась в основном для газовых систем, потому вопросы горения конденсированных веществ поначалу не рассматривались. С созданием атомной и ракетной техники появилась такая необходимость. А.Ф. Беляев в своих опытах показал, что горение летучих веществ происходит в газовой фазе. Далее Я. Б. Зельдович развил теорию горения конденсированных веществ.

В практических приложениях горения оказывается важным горение гетерогенных смесей, а так же рассмотрение взрыва в пористых и проточных системах. Основные задачи моделирования процессов горения связаны с тем, каким образом будет представлен источник выделения тепла, а так же с тем, как будет происходить перенос тепла и массы в случае сложных (гетерогенных) систем. Например, сложность моделирования процесса может состоять в сильной нелинейности в полученных математических моделях или в наличии системы уравнений для сложных реакций.

В работе авторов В.И. Бабушок, А.Н. Дакданча и др. [2], [3] приведен набор тестовых примеров из области моделирования сложных реакций (9 моделей, в том числе горение водорода при постоянном давлении). В монографии В.И. Димитрова [4] приведен достаточно полный механизм окисления водорода кислородом,

указаны пределы изменения значений кинетических параметров для прямых и обратных реакций, а так же проанализировано значение отдельных реакций для всего процесса. Представленный в [4] кинетический механизм является максимально полным. В [5] приведено сравнительное исследование трёх моделей химической кинетики горения водорода.

2 Тепловое воспламенение

2.1 Уравнения теории теплового взрыва

Запишем уравнения теплового и материального баланса в химически реагирующей среде. [6]

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + Qz_0\phi(\eta) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

Уравнение (1) получается на основе квазилинейного уравнения теплопроводности в химически реагирующей среде. Здесь $c\rho \frac{\partial T}{\partial t}$ – скорость теплонаполнения, $\lambda \Delta T$ – скорость молекулярного теплообмена, а $Qz_0\phi(\eta) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ – скорость тепловыделения. Предполагаем, что плотность среды ρ в течение всего процесса остается постоянной. λ – коэффициент теплопроводности, тоже неизменен.

Скорость реакции описывается на основе закона Аррениуса и закона действующих масс.

$$W = \prod_{j=1}^n C_j^{\gamma_j} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Здесь C_j – концентрация вещества, γ_j – порядок реакции, k_0 – предэкспонент, E – энергия активации реакции, R – универсальная газовая постоянная.

Скорость протекания реакции удобно представить через конверсию η – безразмерная глубина превращения. Она определяется как разность единицы и отношения концентрации вещества к исходной (начальной) концентрации:

$$\eta = 1 - \frac{C}{C_0}$$

Скорость изменения конверсии:

$$\tilde{W} = \frac{d\eta}{dt} = C_0^{m-1} (1 - \eta)^m \cdot k \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Обозначим $z_0 = kC_0^{m-1}$, в теории горения эта константа используется всюду, её размерность $\frac{1}{c}$. Выражение для z_0 применимо для разных типов реакций. Этот момент учитывает функция $\phi(\eta)$:

$$\phi(\eta) = \begin{cases} 1 & \text{для реакций 0-го порядка} \\ (1 - \eta)^m & \text{для простых реакций} \\ (1 - \eta)^m (\eta_0 + \eta)^{m_1} & \text{для автокаталитических реакций} \end{cases}$$

Уравнение материального баланса:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = D \Delta \eta + z_0 \phi(\eta) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

Здесь $\frac{\partial \eta}{\partial t}$ – скорость изменения конверсии, $D \Delta \eta$ – скорость диффузионного массообмена, $z_0 \phi(\eta) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ – скорость химического превращения. (2) получается на основе квазилинейного уравнения массообмена в среде с учётом химического реагирования.

Q – тепловой эффект реакции. В ходе процесса коэффициент диффузии D предполагаем постоянным.

2.2 Адиабатический реактор

Технологические аппараты, действующие на основе реакций различных типов (химических, физических), называются реакторами. Адиабатическим называется реактор, при работе которого не происходит обмена массой и теплом с окружающей средой через стенки реактора или через теплообменные элементы. Для такого реактора число Био $Bi=0$, числа Семенова и Франк-Каменецкого велики, на диаграмме Семёнова для такого реактора не будет точки пересечения линий теплоотвода и тепловыделения. Точек пересечения кривых нет, т.е. равновесие невозможно, а значит в любом случае процесс в реакторе приведет к тепловому взрыву. Здесь интересным является вопрос об отрезке времени с момента начала процесса до момента резкого роста температуры т.е. взрыва. Такой отрезок времени называют адиабатическим периодом индукции или временем задержки воспламенения. Это один из параметров, характеризующих реагирующую смесь. В этой работе рассмотрен расчёт величины задержки воспламенения для нескольких кинетических схем окисления водорода и метана. В рассмотрение взят процесс, происходящий в адиабатическом реакторе.

2.3 Тепловой взрыв в адиабатических условиях

Математическую задачу об адиабатическом тепловом взрыве впервые решил О.М.Тодес в 1933 году. [7]

Запишем уравнения (1) и (2) для частного случая. Систему предполагаем ограниченной и симметричной, так что уравнения будут записаны с одной пространственной координатой.

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{N}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Qz_0\phi(\eta) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + \frac{N}{x} \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) + z_0\phi(\eta) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

Добавим начальные условия:

$$t = 0, T(x) = T_n, \eta(x) = 0, 0 \leq x \leq r. \quad (5)$$

Граничные условия:

$$\begin{cases} x = 0, \frac{dT}{dx} = \frac{d\eta}{dx} = 0 \\ x = r, \frac{dT}{dx} = \frac{d\eta}{dx} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

В системе использован коэффициент формы симметричной системы N .

$$N = \begin{cases} 0 - \text{плоскопараллельный реактор;} \\ 1 - \text{цилиндрический реактор;} \\ 2 - \text{сферический реактор.} \end{cases}$$

T_n – начальная температура смеси.

Начальные условия (5) показывают, что в начальный момент времени в реакторе отсутствуют градиенты температуры и концентрации. При таких начальных условиях граничные условия (6) гарантируют, что градиенты температуры и концентрации будут отсутствовать и дальше. Теперь обратимся к уравнениям (3) и (4). Как видно, слагаемые, что содержат производные по пространственной координате, обнуляются. Таким образом, уравнения (3) и (4) вырождаются в обыкновенные дифференциальные уравнения:

$$c\rho \frac{dT}{dt} = Qz_0\phi(\eta) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = z_0 \phi(\eta) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

Найдем, как связана температура и глубина превращения в адиабатических условиях. Для относительного упрощения выкладок запишем уравнения в безразмерных переменных.

$$\theta = \frac{T - T_{\text{н}}}{\frac{RT_{\text{н}}^2}{E}}$$

$$\beta = \frac{RT_{\text{н}}}{E}$$

$$\gamma = \frac{c_p RT_{\text{н}}^2}{Q E}$$

$$t_{ad} = \frac{c_p}{Q z_0} \frac{RT_{\text{н}}^2}{E} \cdot \exp\left(\frac{E}{RT_{\text{н}}}\right) - \text{масштаб времени.}$$

$$\tau = \frac{t}{t_{ad}} - \text{безразмерное время.}$$

Получим уравнения (7)-(8) в безразмерном виде.

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \phi(\eta) \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) \quad (9)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \phi(\eta) \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) \quad (10)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0, \theta = 0, \eta = 0. \quad (11)$$

Разделим уравнение (9) на (10).

$$\frac{d\theta}{d\eta} = \frac{1}{\gamma} \quad (12)$$

Проинтегрировав (12) получим

$$\theta = \frac{\eta}{\gamma} + const$$

С учётом начальных условий получим

$$\theta = \frac{\eta}{\gamma} \quad (13)$$

Теперь вернемся к размерной записи.

$$\frac{T - T_{\text{н}}}{\frac{RT_{\text{н}}^2}{E}} = \frac{\eta}{\frac{c_p}{Q} \frac{RT_{\text{н}}^2}{E}}$$

$$T = T_{\text{H}} + \frac{\eta Q}{c\rho} \quad (14)$$

Таким образом, если глубина превращения η будет оставаться неизменной, разогрев тем больше, чем меньше γ . То есть параметр γ отражает способность системы к разогреву. Так же из полученных соотношений следует, что в адиабатическом реакторе связь между конверсией η и температурой не зависит от кинетики химической реакции.

Так как конверсия $0 \leq \eta \leq 1$, то максимальный разогрев системы в адиабатических условиях будет наблюдаться при $\eta = 1$.

Перейдем к рассмотрению температурного режима протекания реакции. Найдем время, за которое система достигает максимального разогрева. С помощью (13) из (9) исключим температуру.

$$\frac{d\theta}{d\tau} = (1 - \gamma\theta)^n \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) \quad (15)$$

(15) записано для простой реакции порядка n .

$$\tau = \int_0^{\theta} \frac{\exp\left(\frac{-\theta}{1 + \beta\theta}\right)}{(1 - \gamma\theta)^n} d\theta \quad (16)$$

Рассмотрим предельный случай: $\gamma \rightarrow 0, \beta \rightarrow 0$. Тогда

$$\tau \simeq 1 - \exp(-\theta)$$

Временем протекания реакции в адиабатическом режиме τ_{ad} будем считать время, когда система достигает максимального разогрева:

$$\begin{aligned} \theta_{max} &= \frac{1}{\gamma} \\ \tau_{ad} &\simeq 1 - \exp\left(-\frac{1}{\gamma}\right) \simeq 1. \end{aligned} \quad (17)$$

Так как $\tau = \frac{t}{t_{ad}}$, в результате получим выражение, которое ранее было использовано как масштаб времени.

$$t_{ad} = \frac{c\rho}{Qz_0} \frac{RT_{\text{H}}^2}{E} \cdot \exp\left(\frac{E}{RT_{\text{H}}}\right). \quad (18)$$

Этот результат, который получил М.О.Тодес, – минимально возможное время протекания реакции в адиабатическом реакторе.

2.4 Жёсткие системы ОДУ

Существует класс систем обыкновенных дифференциальных уравнений, для численного решения которых привычные численные методы вроде метода Рунге-Кутты не подходят. Системы ОДУ с такими свойствами называют жёсткими. К таким уравнениям относятся уравнения химической кинетики. Сложность численного решения связана с присутствием как медленно, так и быстропротекающих реакций. Скорости роста концентраций веществ и температуры в процессе расчёта сильно изменяются. В матрице такой системы велик разброс собственных значений. Компонента с большим собственным значением ставит в необходимость уменьшение шага и в то же время очень скоро прекращает оказывать влияние на решение.

$$\frac{d\vec{Y}}{dt} = A\vec{Y} + f(\vec{Y}, t)$$

Здесь $A_{i,j} = \frac{\partial F_i}{\partial Y_j}$ – матрица Якоби системы.

Жесткие системы ОДУ можно охарактеризовать коэффициентом жёсткости системы. Он может быть определён как отношение действительных частей собственных значений матрицы системы:

$$N_s = \frac{Re\lambda_{max}}{Re\lambda_{min}}$$

Здесь λ_{max} и λ_{min} максимальное и минимальное из собственных значений матрицы соответственно. Коэффициент жёсткости системы отражает максимальные различия во временных масштабах химических реакций.

Для решения жёстких систем обычно используют неявные многошаговые жесткоустойчивые методы переменных порядков. Например, метод Гира. [8] В [9] приведён метод разделения временных масштабов.

3 Постановка задачи

Расчет величины задержки воспламенения сводится к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Эта система уравнений описывает то, как меняется с течением времени температура смеси и концентрации реагирующих веществ.

$$\frac{dT}{dt} = \sum_{k=1}^m \frac{-H(T)}{C_p(t)C_k M_k} \sum_{i=1}^r T^{b_i} k_{0_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \prod_{j=1}^m C^{\nu_{ij}} \quad (19)$$

$$\frac{dC}{dt} = \sum_{i=1}^r \nu_{ij} T^{b_i} k_{0_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \prod_{j=1}^m C^{\nu_{ij}} \quad (20)$$

Здесь t – время, T – температура смеси, r – число реакций, m – число реагентов, C – концентрация, M – молярная масса, E – энергия активации реакции, k_0, b_0 – кинетические параметры реакции, ν_{ij} – стехиометрический коэффициент для компоненты с номером j в реакции с номером i , C_p – теплоёмкость, H – энтальпия. Для расчёта энтальпии H будем использовать аппроксимацию её зависимости от температуры. Теплоёмкость C_p будет рассчитана как производная от полученной аппроксимации для энтальпии.

Как видно из (19)-(20), всего необходимо решить $m+1$ уравнений.

3.1 Вывод уравнений для идеального газа

Пусть в замкнутой системе m – масса, ρ – плотность вещества, объём системы не меняется.

Уравнение баланса массы для смеси (21):

$$m = \sum_i m_i = \sum_i m_{0i} = m_0. \quad (21)$$

$$\rho_i = M_i \cdot C_i, \rho = \sum_i M_i \cdot C_i, m = V \sum_i M_i \cdot C_i \quad (22)$$

Уравнение баланса массы для каждого из компонентов смеси:

$$\frac{dm_i}{dt} = \sum_{j=1}^n r_{i,j} \quad (23)$$

В правой части (23) – сумма скоростей производства(расхода) массы компоненты с номером i в реакции с номером j .

Как было отмечено ранее, скорость реакции описывается на основе закона Аррениуса и закона действующих масс. Закон действующих масс определяет зависимость от концентраций, а закон Аррениуса зависимость от температуры.

$$W_j = z_j \cdot T^{b_j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \prod_{i=1}^n C_i^{\nu_{i,j}}.$$

В этом выражении z_j, E_j, b_j – кинетические параметры, свои для каждой реакции.

$$r_{i,j} = W_j \nu'_{ij} M_i V - W_j \nu_{ij} M_i V = W_j (\nu'_{ij} - \nu_{ij}) M_i V \quad (24)$$

Тогда

$$\frac{dm_i}{dt} = M_i V \sum_{j=1}^n W_j (\nu'_{ij} - \nu_{ij}) \quad (25)$$

Используя соотношения (22), запишем (25) как

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^n W_j (\nu'_{ij} - \nu_{ij}). \quad (26)$$

ν_{ij} – стехиометрические коэффициенты перед веществами в левой части химической формулы, ν'_{ij} – в правой. Уравнение энергетического баланса запишем в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^n C_i h_i = const \quad (27)$$

$$\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n C_i h_i = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n \left(C_i \frac{dh_i}{dt} + h_i \frac{dC_i}{dt} \right) = 0. \quad (28)$$

$$\frac{dh_i}{dt} = \frac{dh_i}{dT} \frac{dT}{dt} = c_{pi} \frac{dT}{dt}$$

c_{pi} – молярная теплоёмкость вещества с номером i при постоянном давлении.

$$\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n \left(C_i c_{pi} \frac{dT}{dt} + h_i \frac{dC_i}{dt} \right) = 0. \quad (29)$$

Газ предполагается идеальным, потому $H = H(T)$, $c_{pi} = c_{pi}(T)$. В итоге получаем, что

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\sum_{i=1}^n \left(h_i \frac{dC_i}{dt} \right)}{\sum_{i=1}^n \left(C_i c_{pi}(T) \right)} \quad (30)$$

Таким образом, решать будем систему уравнений (26),(30).

3.2 Поставленные задачи

1. Написать программу, которая решает систему уравнений (26), (30) для произвольной кинетики.
2. Провести расчет для короткой и полной кинетики окисления водорода [2], для короткой и полной кинетики окисления метана.
3. Сравнить полученный результат с экспериментальными данными. [4]

3.3 Алгоритм расчёта

Приведём последовательность действий, используемых при расчете адиабатического периода индукции.

1. Задать начальные значения для давления, мольных долей, и подходящее время окончания счёта $T_{end} = t_0 + dt$.

2. Рассчитать суммарную концентрацию.

$$C_{total} = \frac{P_0}{RT_0}$$

3. От заданных начальных мольных долей x_{0i} перейти к начальным концентрациям компонентов.

$$C_{0i} = C_{total}x_{0i}$$

4. Запустить решатель.

5. Проверить, является ли выбранное время t_{end} оптимальным и при необходимости изменить его:

- Увеличить t_{end} (например, вдвое), если разница рассчитанной температуры смеси и исходной температуры пренебрежимо мала, а t_{end} не превышает вероятного предела для t_{end} .
- Уменьшить t_{end} (например, вдвое), если разница рассчитанной температуры смеси и исходной температуры существенна, а t_{end} не слишком мало (у каждого формата представления числа есть свои пределы).
- Если ни одно из условий выше не выполнено, оставить t_{end} без изменения.

6. Посчитать значение $\frac{\partial T}{\partial t}$. Сравнить с предыдущим вычисленным значением для $\frac{\partial T}{\partial t}$, чтобы определить, был ли достигнут максимум скорости тепловыделения $\max \frac{\partial T}{\partial t}$.

7. Если критерий в пункте 6 алгоритма выполнен, то есть максимум скорости тепловыделения был достигнут, определить адиабатический период индукции.

4 Тестовые задачи

4.1 Окисление водорода

Одним из эффективных энергоносителей является водород. Удельная теплота сгорания водорода приблизительно равна 119,8 МДж/кг. При полном сгорании 1 кг выделится количество теплоты, равное 119,8 МДж. Это примерно вдвое больше удельной теплоты сгорания метана (50 МДж/кг), и больше, чем у нефти (43,5 - 46 МДж/кг) и других топлив. Из-за такого свойства водород находит широкое применение. Реакция окисления водорода используется в ракетных двигателях. Например, в "Энергии"(последний запуск в 1988 г.), одной из самых мощных ракет-носителей, на второй ступени использовался водород в качестве горючего с кислородом в качестве окислителя. Крупное производство водорода – для использования в производстве веществ для сельского хозяйства (азотные удобрения, аммиак NH_3).

Примечательная идея конца 70-х годов прошлого века – водородная энергетика. Считается, что преимущество водорода в том, что единственным продуктом его сгорания является вода, что водород сам по себе очень чистое топливо. Однако воздух всегда содержит азот, при высокой температуре азот и кислород начинают реагировать между собой, образуя токсичные вещества (оксиды азота). Это объясняет, почему стоит использовать устройство, которое может работать при низких температурах – топливный элемент. Это устройство преобразует химическую энергию водорода в электрическую, пропуская стадию нагрева. Таким образом, водород для получения энергии может использоваться по-разному, в зависимости от способа выгоды использования водорода как топлива могут быть велики, а могут быть не очень большими. Так или иначе, при горении водорода гораздо меньше выбросов, чем при сгорании углеводородного топлива (уголь, нефтепродукты).

Водород можно получать многими способами, но не все из них экономически и экологически оправданные. Наиболее выгодные способы – реформинг (парогазовая конверсия) и электролиз (более дорогой, чем получение углеводородного сырья). При электролизе разлагая воду получают отдельно водород, отдельно кис-

лород. Электролиз требует большого количества энергии. Большого, чем может быть получено затем после сгорания водорода. Такой способ может применяться, когда есть излишки энергии (возобновляемые источники энергии, атомные электростанции). Атомные электростанции работают на более или менее постоянной мощности, часто эта мощность выше, чем бывает необходимо потребителям. Процессы в атомной электростанции поддерживаются постоянно, но ночью потребители тратят электроэнергию много меньше, чем днем. Соответственно, излишки электроэнергии можно накапливать и использовать для получения водорода. Ещё один из способов – нагревание метана для разложения на уголь, графит или любую другую модификацию углерода, и водород. Такой способ получения называется крекинг (англ. *cracking*, расщепление). Это один из новых способов, который позволяет избавиться при получении водорода от выбросов CO_2 в окружающую среду.

Таким образом, перспективы использования водорода велики, однако производство и использование водорода есть не все задачи, которые должны быть решены. Водород так же необходимо транспортировать и хранить, на этом этапе возникает немало трудностей. Водород могут перевозить в химически связанном виде, в жидком состоянии, или в баллонах высокого давления. Самый простой способ на данный момент – это перевозка в баллонах высокого давления, но для этого тоже нужно потратить энергию (газ нужно перевести в сжатое состояние). Перевозка в жидком состоянии требует низких температур. По сравнению со сжижением воздуха, сжижение водорода имеет особенности, обусловленные более низкими температурами и собственно свойствами водорода. Например, оборудование должно быть герметичным, а так же необходима тщательная очистка от примесей, главным образом от кислорода. Температура сжижения водорода ненамного отличается от абсолютного нуля. При таких температурах водород может испаряться, и от этих испарений нужно каким-либо образом избавляться. В целом, технологии перевозки похожи на те, что используются при перевозке сжиженного природного газа, несмотря на отличие температур. Перевозка в химически связанном виде предполагает локальное производство водорода перед его использованием (локальная установка для получения водорода), но это требует ещё и установки для очистки водорода, чтобы на выходе получался чистый продукт. При локальном производ-

стве очистку осуществить сложнее, чем при массовом производстве.

Хранение и транспортировка водорода может быть небезопасной. Как известно, смесь водорода с кислородом взрывоопасна ("гремучий газ"). Потому требуется контроль концентраций веществ. Большую угрозу гремучий газ представляет, если объемное соотношение водорода и кислорода будет составлять два к одному, или водорода и воздуха — два к пяти. [10]

4.1.1 Данные эксперимента

Период индукции сильно зависит от начальной температуры смеси. Удобнее всего эту зависимость представить на графике в полулогарифмическом масштабе $\lg t_{ad} = f\left(\frac{1000}{T}\right)$.

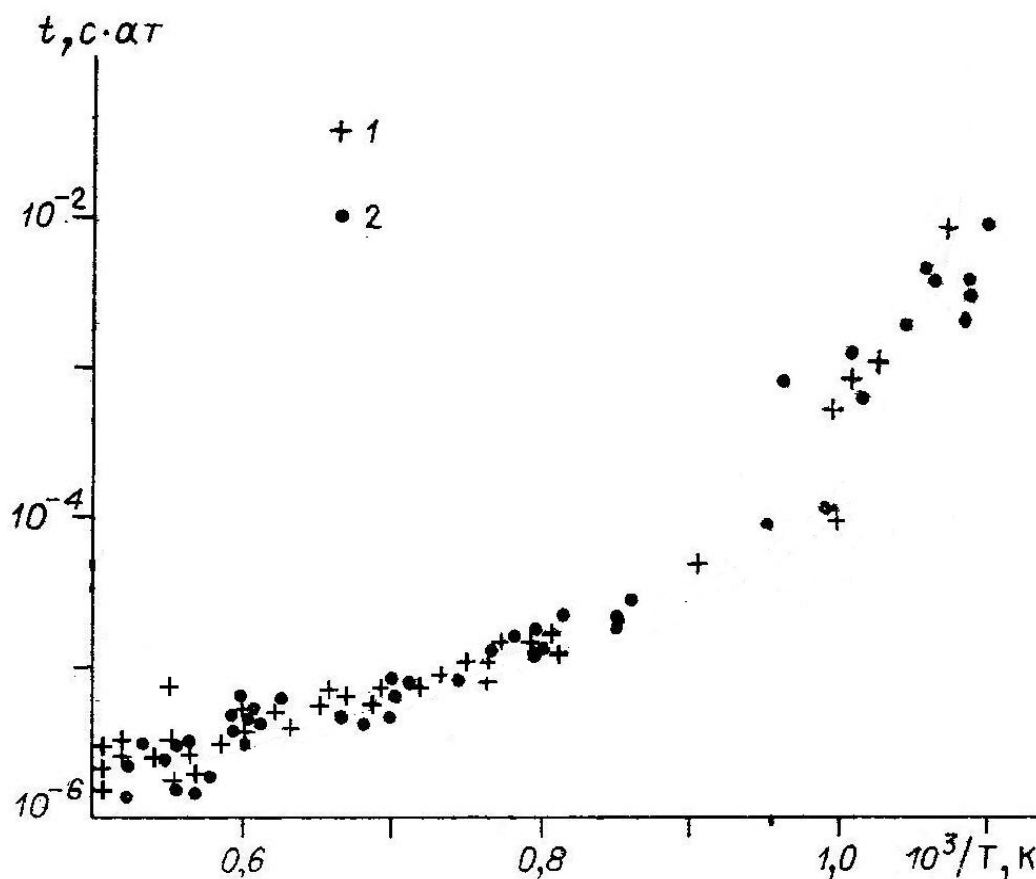
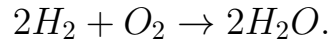


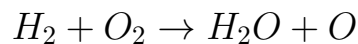
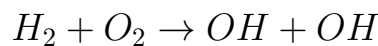
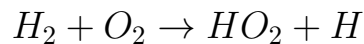
Рисунок 3: Зависимость периода индукции от начальной температуры смеси.

4.1.2 Одностадийная реакция

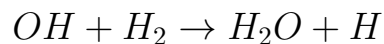
Реакция окисления водорода это разветвленно-цепная реакция, её обычно записывают в виде



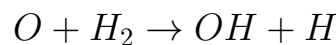
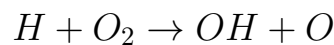
Важно отметить, что эта реакция состоит из многих стадий и в таком виде почти не идёт. Реакции зарождения цепи:



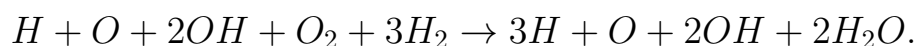
Реакция продолжения цепи:



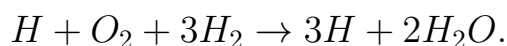
Реакции разветвления цепи:



Можно взять три наиболее важных реакции (продолжения и разветвления цепи) и записать для них брутто-реакцию:



Или



Кинетические данные реакции:

$$z_0 = 2.14 \cdot 10^4 c^{-1}, E = 129000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Результат расчёта показан на рисунке 4.

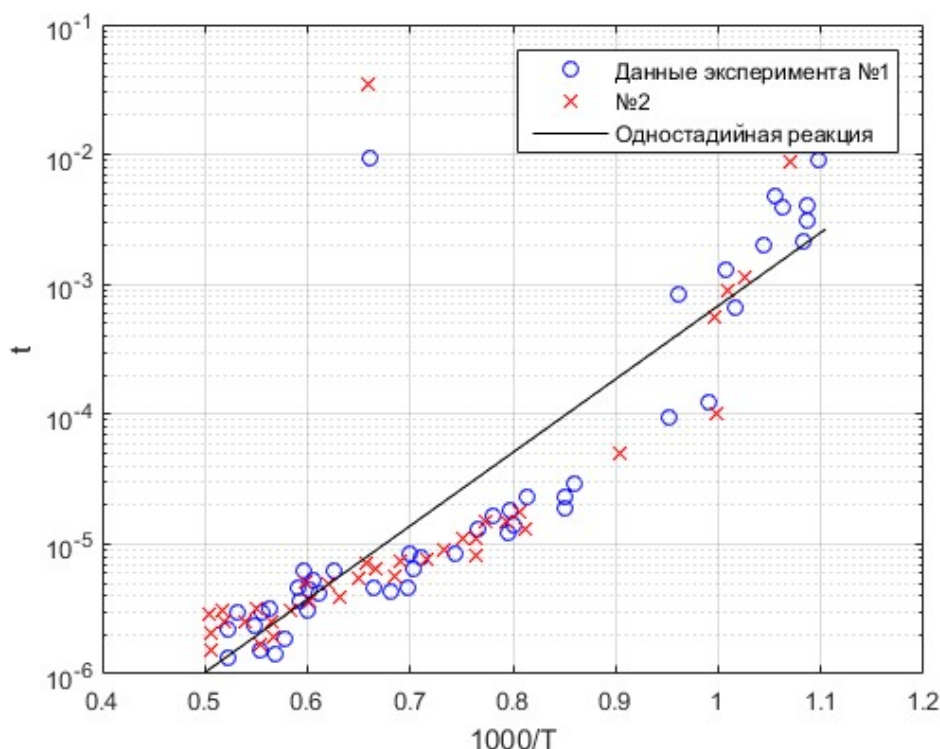


Рисунок 4: Одностадийная реакция, сравнение с экспериментальными данными.

Схема реакции	K_+ (моль,см,с)	K_- (моль,см,с)
$H + O_2 = OH + O$	$3 \times 10^{14} \exp(-8,81/T)$	$2,48 \times 10^{13} \exp(-0,66/T)$
$O + H_2 = OH + H$	$3 \times 10^{14} \exp(-4,03/T)$	$1,30 \times 10^{13} \exp(-2,49/T)$
$H_2 + OH = H + H_2O$	$3 \times 10^{14} \exp(-3,02/T)$	$1,33 \times 10^{15} \exp(-10,95/T)$
$OH + OH = O + H_2O$	$3 \times 10^{14} \exp(-3,02/T)$	$3,12 \times 10^{15} \exp(-12,51/T)$
$H_2 + M = H + H + M$	$1,85 \times 10^{17} \exp(-54/T)/T$	10^{16}
$H_2O + M = OH + H + M$	$9,66 \times 10^{18} \exp(-62,2/T)/T$	10^{17}
$OH + M = O + H + M$	$8 \times 10^{16} \exp(-52,2/T)/T$	10^{16}
$O_2 + M = O + O + M$	$5,8 \times 10^{16} \exp(-60,6/T)/T$	6×10^{14}

Рисунок 5: Короткая кинетика окисления водорода.

4.1.3 Короткая кинетика

Чтобы описать процесс более точно, для расчёта применяют более сложные кинетики. Короткая кинетика из [2] включает 8 прямых и столько же обратных реакций. В этом механизме участвуют 6 веществ: H_2, O_2, H_2O, H, O, OH . Для удобства приведём результаты расчёта периода индукции для короткой и полной кинетических схем сразу на одном графике.

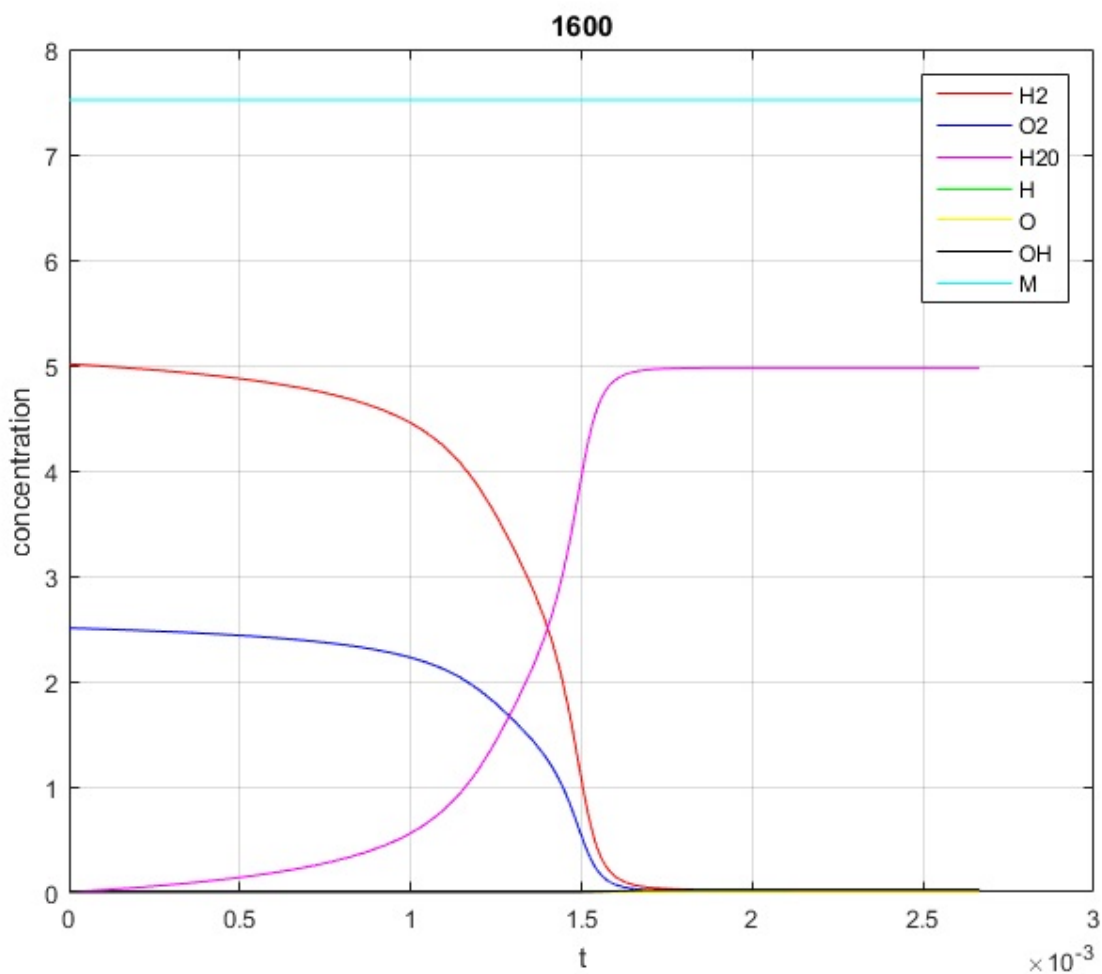
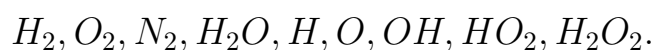


Рисунок 6: Изменение концентраций веществ с течением времени для короткой кинетики.

4.1.4 Полная кинетика

В данном механизме участвуют уже 9 веществ:



Система состоит из 10 обыкновенных дифференциальных уравнений: одного уравнения теплового баланса и девяти уравнений материального баланса. Во всех расчётах начальное давление 1 атм.

Как видно из рисунка 8, расчёт по короткой и полной кинетическим схемам не противоречит экспериментальным данным. Расчеты с использованием полной кинетики описывают как высокотемпературную, так и низкотемпературную асимптоту. Модель на основе полной кинетики описывает поведение кривой периода

№	Реакция	Прямая реакция			Обратная реакция		
		k_0	b	E/R_0	k_0	b	E/R_0
1,2	$H + O_2 = OH + O$	2,2e7	0	2590	9,3e7	0	10250
3,4	$O + H_2 = OH + H$	1,8e4	1	4480	8,3e3	1	3500
5,6	$H + HO_2 = 2OH$	2,5e8	0	950	1,2e7	0	20200
7,8	$2H + M = H_2 + M$	6,4e5	1	0	2,2e8	0	48300
9,10	$H + OH + M = H_2O + M$	1,4e11	2	0	2,2e10	0	52900
11,12	$H + H_2O_2 = HO_2 + H_2$	6,3e6	0	550	6,8e7	0	9240
13,14	$2OH + M = H_2O_2 + M$	9,1e2	0	-2550	1,2e11	0	22900
15,16	$H + H_2O_2 = H_2O + OH$	1,7e6	0	1900	7,3e5	0	9400
17,18	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	1,0e7	0	0	1,35e8	0	36480
19,20	$H_2O_2 + O = HO_2 + OH$	2,8e7	0	3200	6,25e6	0	9990
21,22	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	8,5e6	0	500	5,14e7	0	21670
23,24	$H + O_2 = OH + O$	2,2e8	0	8450	1,3e7	0	0
25,26	$H + O_2 + M = HO_2 + M$	5,0e3	0	-500	7,0e9	0	23000
27,28	$2OH = H_2O + O$	6,3e6	0	550	6,8e7	0	9240
29,30	$2O + M = O_2 + M$	1,1e3	0	0	4,51e11	0,35	59960
31,32	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	2,5e7	0	350	5,5e7	0	29100
33,34	$HO_2 + H_2 = H_2O + OH$	1,2e5	0	12080	1,25e3	0,44	38820
35,36	$OH + H_2O_2 = H_2O + HO_2$	1,0e7	0	910	2,8e7	0	16500
37,38	$2OH = H_2 + O_2$	6,17e5	0	12830	1,91e8	0	21890
39,40	$H + HO_2 = H_2O + O$	1,0e7	0	0	8,69e6	0	28330
41,42	$OH + M = O + H + M$	1,57e10	0	51460	1,0e4	0	0
43,44	$HO_2 + O = OH + O_2$	1,0e7	0	0	1,33e6	0,27	27600

Рисунок 7: Полная кинетика окисления водорода.

индукции в области низких температур, однако для этой области нет экспериментальных данных, потому проверить на данном этапе адекватность модели в этой области не представляется возможным. Модель на основе короткой кинетики может быть использована для описания только высокотемпературной асимптоты. Однако расчёт с использованием короткой кинетики удаётся произвести гораздо быстрее. Для повышения точности вычислений можно попробовать перейти к безразмерным переменным или же перевести кинетические параметры реакций в другие размерности.

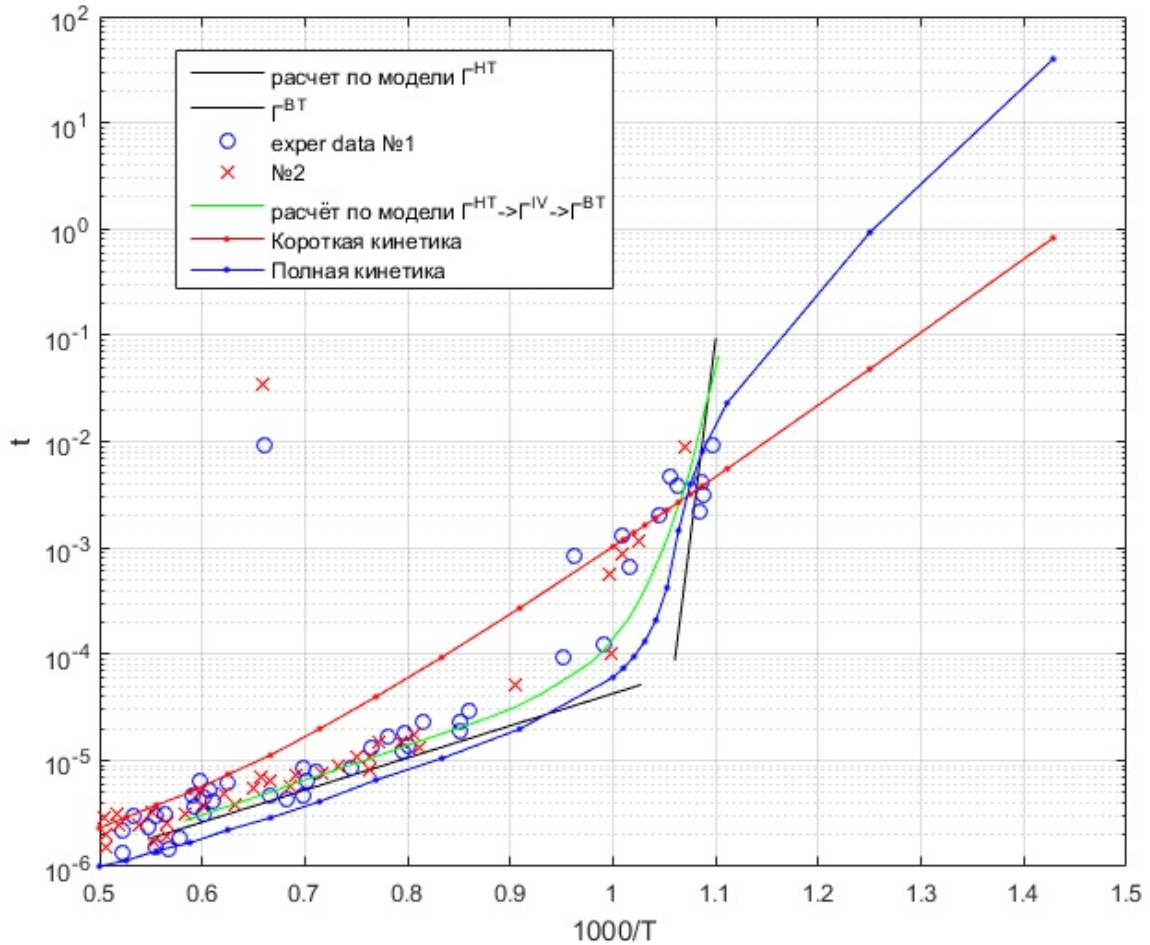


Рисунок 8: Результат расчёта для короткой и полной кинетических схем.

4.1.5 Расчёт для водородосодержащей смеси с присутствием воды

В реальных системах не исключено присутствие помимо рассматриваемых веществ воды и, как следствие, её влияние на процессы воспламенения. Ранее мы рассматривали в начальный момент времени следующую смесь: $\frac{2}{3}$ части водорода и $\frac{1}{3}$ часть кислорода. Теперь будем предполагать, что в начальный момент времени так же присутствовал компонент H_2O . Проведём расчёт для следующих случаев:

1. $C_0(H_2O) = 0.0$.
2. $C_0(H_2O) = 0.01$.
3. $C_0(H_2O) = 0.1$.

4. $C_0(H_2O) = 0.2$.

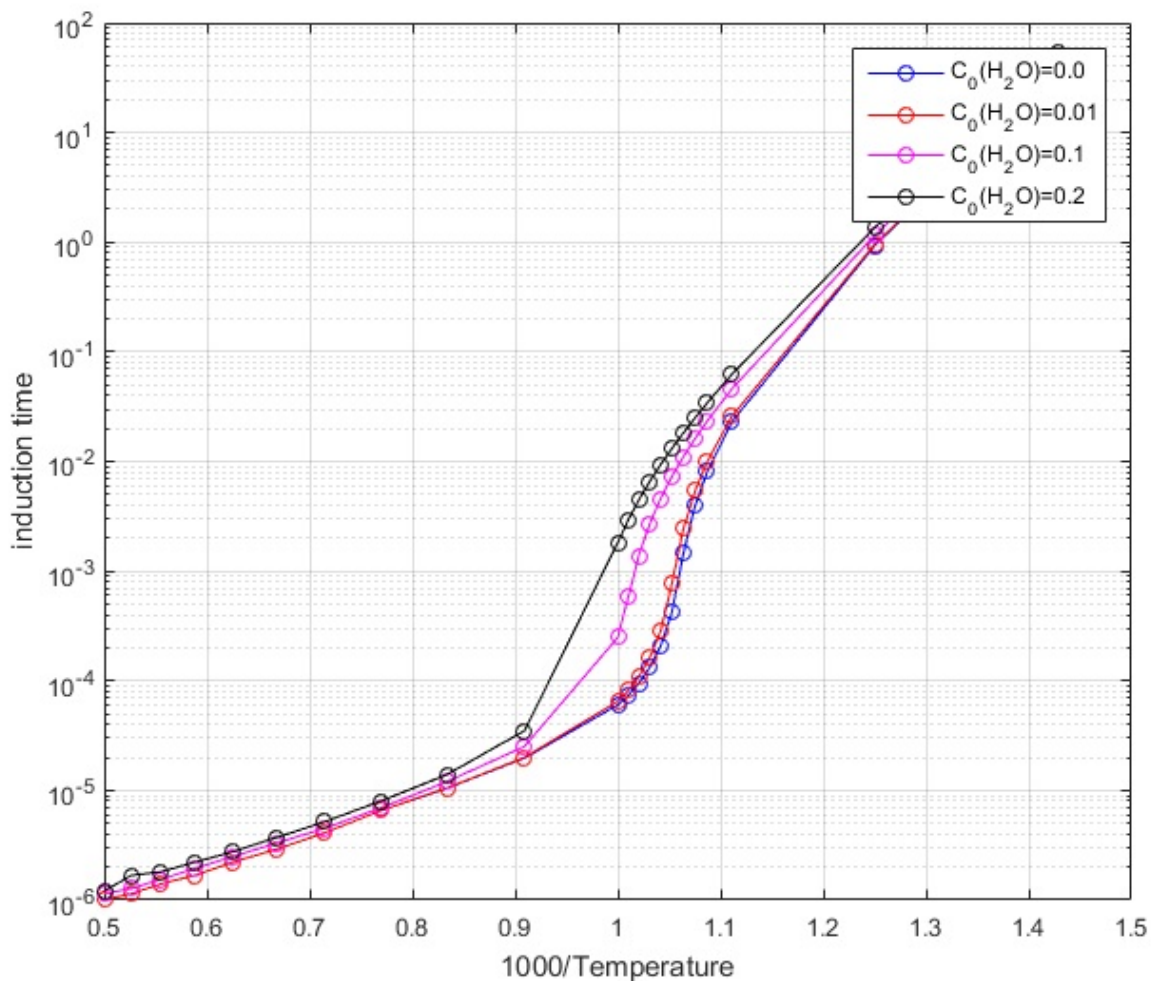


Рисунок 9: Влияние H_2O на процесс воспламенения.

Как видно из рисунка 9, с увеличением начальной концентрации воды кривая времени индукции смещается вверх. То есть при наличии воды взрыв развивается медленнее.

4.2 Окисление метана

Реакции с горением метана очень распространены. Горение метана может происходить в составе метан-воздушных, метан-кислородных смесей или других смесей более сложных составов. Например, наиболее широко используемым топливом на сегодняшний день является природный газ. В свою очередь одним из горючих компонентов природного газа является метан CH_4 . Содержание его в природном газе примерно равно 98%.

Как и в случае водородосодержащих смесей, есть необходимость прогнозирования поведения газовых смесей содержащих метан в зависимости от состава рассматриваемой смеси и других внешних условий, способных влиять на процесс воспламенения. Экспериментальные данные определения периода индукции метана получены для смеси водорода, кислорода и аргона. На рисунке 10 изображен график с экспериментальными данными двух серий экспериментов при разных начальных составах смесей.

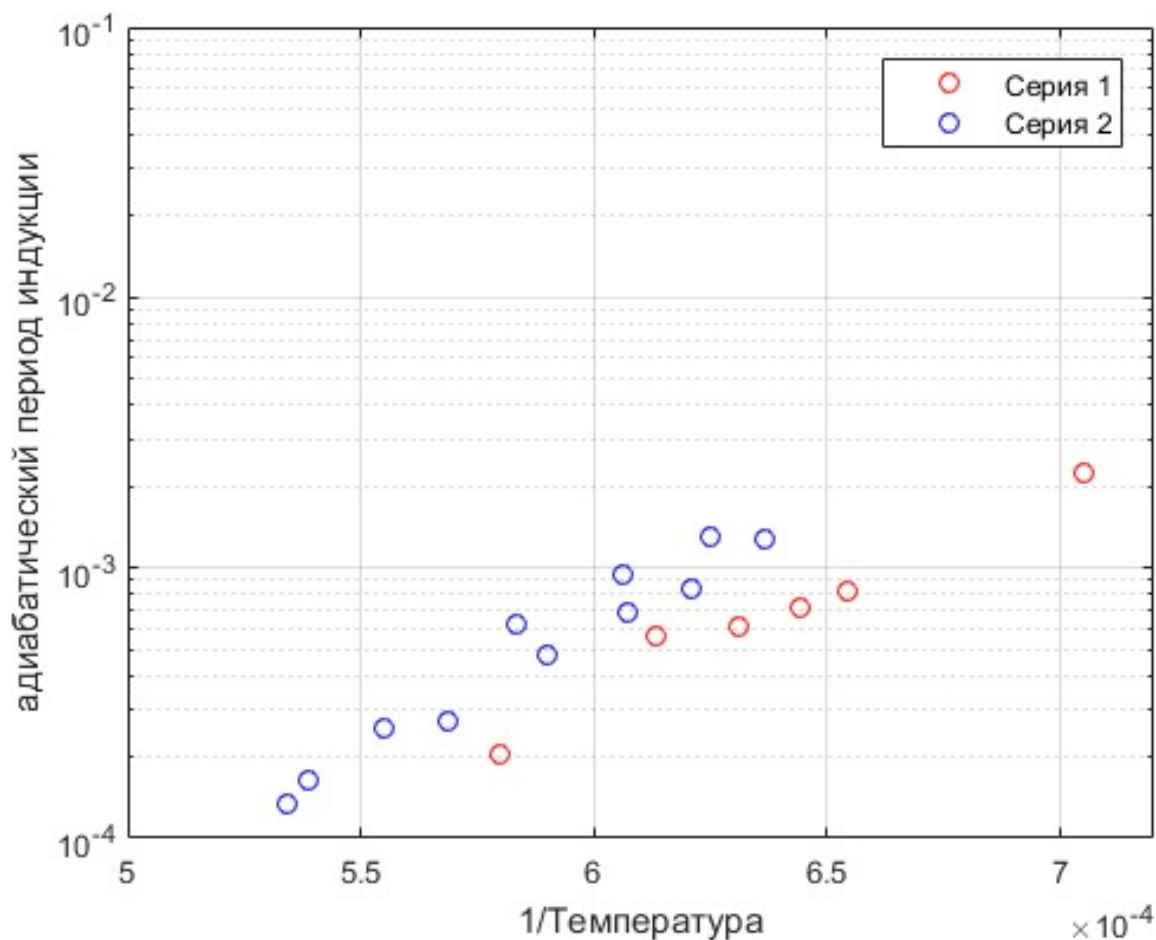


Рисунок 10: Экспериментальные данные для смеси водорода, кислорода и аргона.

Экспериментальные данные при начальном давлении 101325 Па и начальных концентрациях для первой и второй серии экспериментов соответственно: $0.1CH_4 + 0.2O_2 + 0.7Ar$, $0.06CH_4 + 0.12O_2 + 0.82Ar$.

4.2.1 Короткая кинетика

В данном механизме участвуют 14 компонентов:



Короткая кинетика содержит 38 реакций [11], таблица с необходимыми для расчёта кинетическими параметрами приведена на рисунке 12.

4.2.2 Полная кинетика

В полной кинетике участвует 25 компонентов:

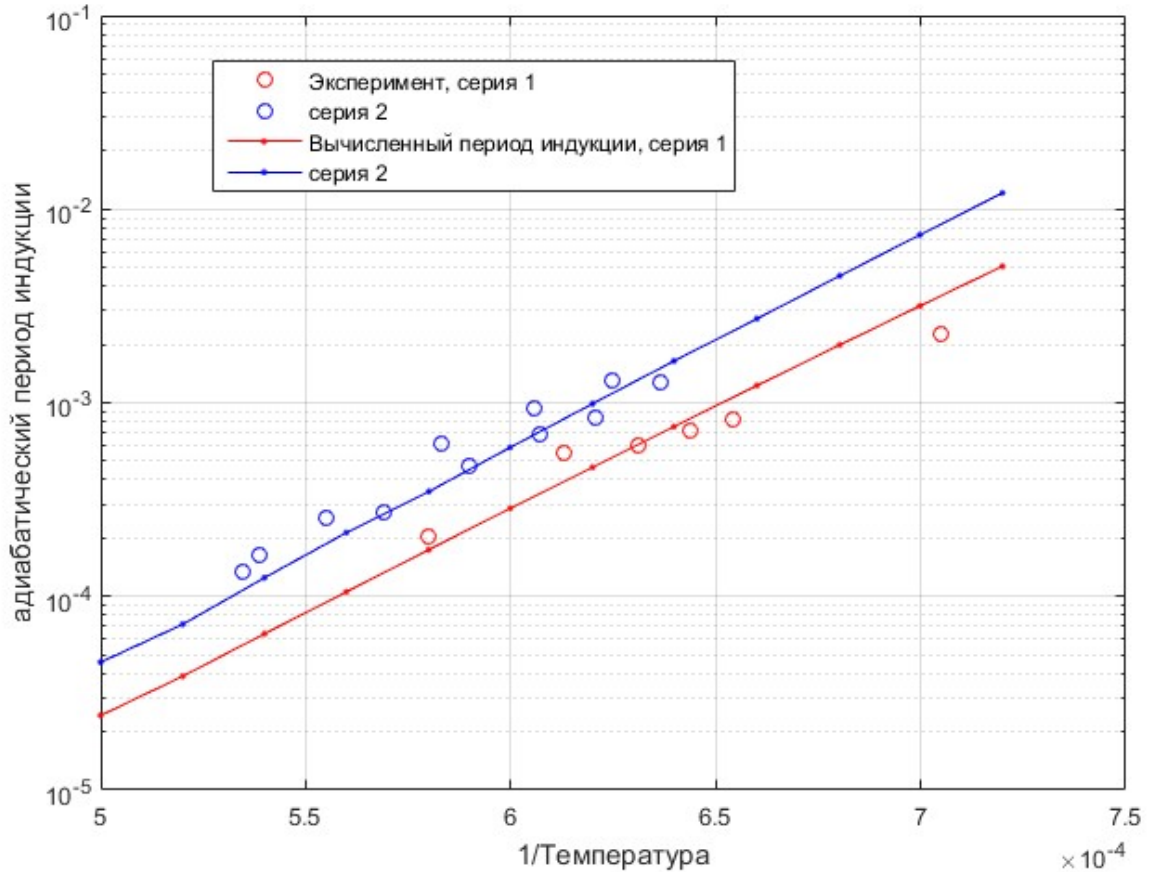
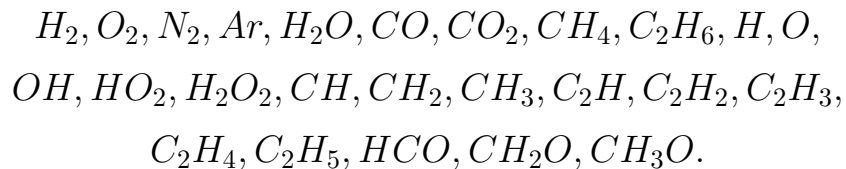


Рисунок 11: Период индукции для короткой кинетики окисления метана.



Полная кинетика разрабатывалась для расчёта детонационных волн. [12] Кинетические параметры реакций на рисунках 15 и 16.

Как видно из результатов на рисунках 11, 13 и 14, расчёт по каждой из кинетик удовлетворителен и близок к экспериментальным данным. Однако для полной кинетики окисления метана кривая вычисленных значений в области высоких температур лежит ближе к экспериментальным данным.

Время счёта для полной кинетики в два раза превышает время счёта для короткой кинетики, однако точность вычислений делает полную кинетику наиболее предпочтительной.

Номер	Реакция	$\lg A$ [СМ ³ /МОЛЬ·С]	E , КДЖ/МОЛЬ	q , КДЖ/МОЛЬ
1	$H+O_2 \rightarrow OH+O$	14,2	69,8	-69,4
2	$O+CH_4 \rightarrow OH+CH_3$	13,7	38	-6,7
3	$H+CH_4 \rightarrow CH_3+H_2$	13,7	54	0,8
4	$OH+CH_4 \rightarrow H_2O+CH_3$	13,4	21	63,5
5	$CH_3+O_2 \rightarrow CH_2O+OH$	12,3	55,8	219
6	$CH_3+CH_3 \rightarrow C_2H_6$	12,8	-4,2	369
7	$CH_2O+OH \rightarrow HCO+H_2O$	15,7	54	187
8	$CH_2O+CH_3 \rightarrow CH_4+HCO$	11,6	25,1	123
9	$CH_2O+O \rightarrow HCO+OH$	14,08	18,4	117
10	$CH_2O+H \rightarrow H_2+HCO$	13,3	9,6	124
11	$CH_2O+M \rightarrow HCO+H+M$	16,7	303	-311
12	$HCO+M \rightarrow H+CO+M$	13,84	63	-130
13	$CH_4+M \rightarrow CH_3+H+M$	17,67	392	-435
14	$C_2H_6 \rightarrow CH_3+CH_3$	16,04	363	-369
15	$C_2H_6+CH_3 \rightarrow C_2H_5+CH_4$	14,7	90,3	25
16	$C_2H_6+H \rightarrow C_2H_5+H_2$	14,0	40,3	26
17	$C_2H_6+OH \rightarrow C_2H_5+H_2O$	14,1	16,7	88,6
18	$C_2H_6+O \rightarrow C_2H_5+OH$	12,6	21,0	18,4
19	$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4+H$	14,36	166	-163
20	$O+H_2 \rightarrow OH+H$	13,4	41	7,5
21	$OH+H_2 \rightarrow H_2O+H$	13,35	21,9	63
22	$CH_3+H_2 \rightarrow CH_4+H$	12,5	42,6	-0,8
23	$O+O+M \rightarrow O_2+M$	14,0	-3,8	493
24	$O+H_2O \rightarrow 2OH$	13,9	75,7	-72,3
25	$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	15,3	0	196
26	$HO_2+M \rightarrow H+O_2+M$	15,3	192	-196
27	$HO_2+H \rightarrow H_2+O_2$	13,4	2,9	234
28	$HO_2+H \rightarrow 2OH$	14,4	7,9	160
29	$HO_2+H \rightarrow H_2O+O$	13,0	0	220
30	$H+H_2O \rightarrow OH+H_2$	14,0	85,3	-63
31	$H+OH+M \rightarrow H_2O+M$	15,6	0	497
32	$H+H+M \rightarrow H_2+M$	15,6	0	435
33	$OH+OH \rightarrow H_2O+O$	12,9	4,2	71
34	$O+OH \rightarrow O_2+H$	13,8	4,2	70,2
35	$CH_3+O \rightarrow CH_2O+H$	13,8	0	288
36	$CH_4+O_2 \rightarrow CH_3+HO_2$	13,8	230	-70,2
37	$CH_3+O_2 \rightarrow CH_3O+O$	13,38	121	-116
38	$CH_3O \rightarrow CH_2O+H$	14,2	115	-93

Рисунок 12: Короткая кинетика окисления метана.

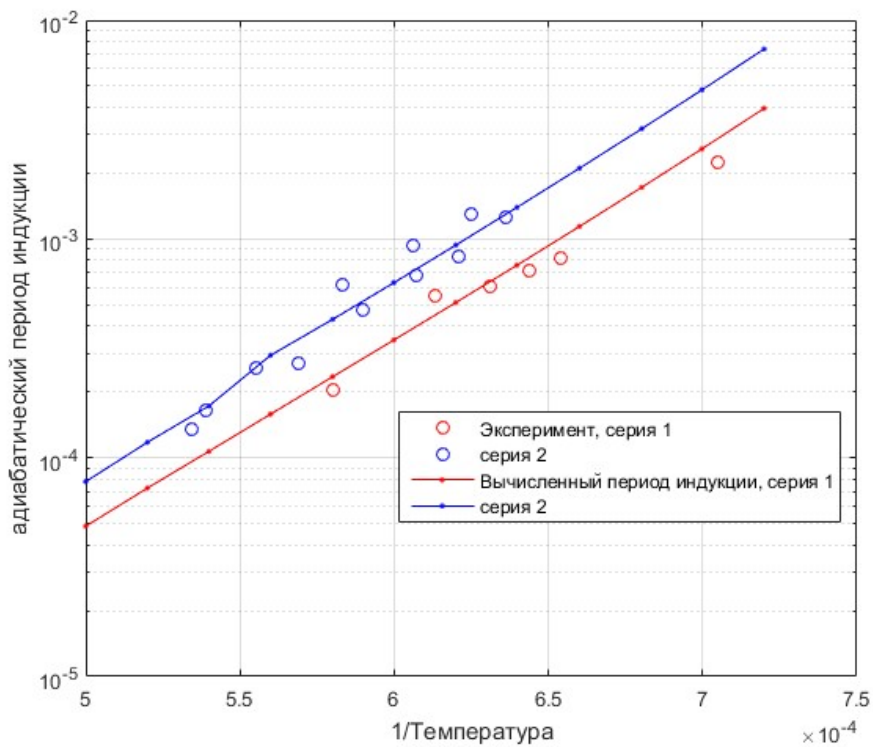


Рисунок 13: Период индукции для полной кинетики окисления метана.

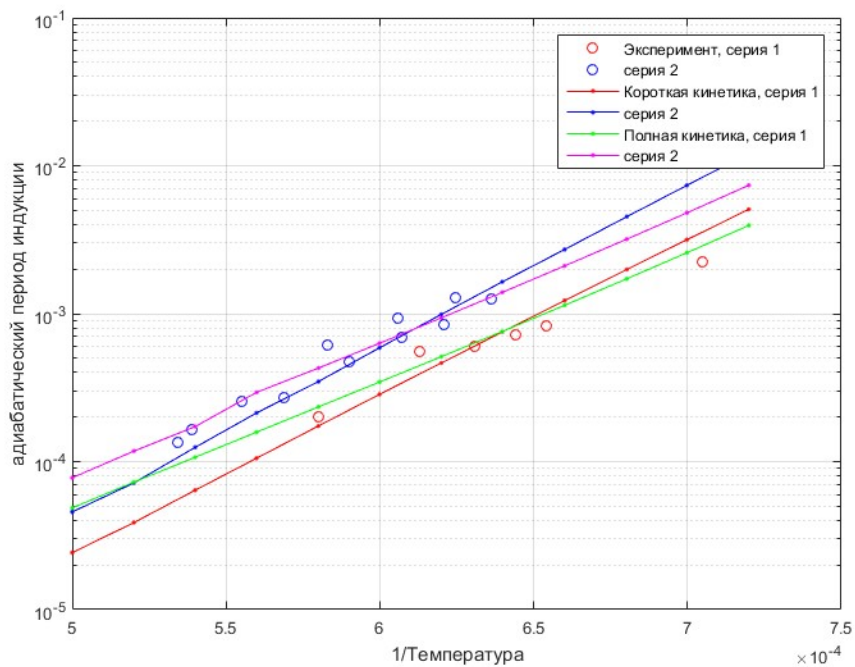


Рисунок 14: Сравнение результатов счёта для короткой и полной кинетик.

Механизм окисления топлива

Реакция	Скорость реакций					
	прямая			обратная		
	lgA	n	E _a	lgA	n	E _a
1	2	3	4	5	6	7
1. H + O ₂ → O + OH	14,27	0	16,79	13,17	0	0,68
2. H ₂ + O → H + OH	10,26	1	8,90	9,92	1	6,95
3. H ₂ O + O → OH + OH	13,53	0	18,35	12,50	0	1,10
4. H ₂ O + H → H ₂ + OH	13,98	0	20,30	13,34	0	5,15
5. H ₂ O ₂ + OH → H ₂ O + HO ₂	13,00	0	1,80	13,45	0	32,79
6. H ₂ O + M → H + OH + M	16,34	0	105,00	23,15	-2	0
7. H + O ₂ + M → HO ₂ + M	15,22	0	-1,00	15,36	0	45,90
8. HO ₂ + O → OH + O ₂	13,70	0	1,00	13,81	0	56,61
9. HO ₂ + H → OH + OH	14,40	0	1,90	13,08	0	40,10
10. HO ₂ + H → H ₂ + O ₂	13,40	0	0,70	13,74	0	57,80
11. HO ₂ + OH → H ₂ O + O ₂	13,70	0	1,00	14,80	0	73,86
12. H ₂ O ₂ + O ₂ → HO ₂ + HO ₂	13,60	0	42,64	13,00	0	1,00
13. H ₂ O ₂ + M → OH + OH + M	17,08	0	45,50	14,96	0	-5,07
14. H ₂ O ₂ + H → HO ₂ + H ₂	12,23	0	3,75	11,86	0	18,70
15. O + H + M → OH + M	16,00	0	0	19,90	-1	103,72
16. O ₂ + M → O + O + M	15,71	0	115,00	15,67	-0,28	0
17. H ₂ + M → H + H + M	14,34	0	96,00	15,48	0	0
18. CO + OH → CO ₂ + H	7,11	1,3	-0,77	9,15	1,3	21,58
19. CO + HO ₂ → CO ₂ + OH	14,18	0	23,65	15,23	0	85,50
20. CO + O + M → CO ₂ + M	15,77	0	4,10	21,74	-1	131,78
21. CO ₂ + O → CO + O ₂	12,44	0	43,83	11,50	0	37,60
22. HCO + OH → CO + H ₂ O	14,00	0	0	15,45	0	105,15
23. HCO + M → H + CO + M	14,16	0	19,00	11,70	1	1,55
24. HCO + H → CO + H ₂	14,30	0	0	15,12	0	90,00
25. HCO + O → CO + OH	14,00	0	0	14,46	0	87,90
26. HCO + HO ₂ → CH ₂ O + O ₂	14,00	0	3,00	15,56	0	46,04
27. HCO + O ₂ → CO + HO ₂	12,60	0	7,00	12,95	0	39,29
28. CH ₂ O + M → HCO + H + M	16,52	0	81,00	11,15	1	-11,77
29. CH ₂ O + OH → HCO + H ₂ O	12,88	0	0,17	12,41	0	29,99
30. CH ₂ O + H → HCO + H ₂	14,52	0	10,50	13,42	0	25,17
31. CH ₂ O + O → HCO + OH	13,70	0	4,60	12,24	0	17,17
32. CH ₂ O + HO ₂ → HCO + H ₂ O ₂	12,00	0	8,00	11,04	0	6,59
33. CH ₄ + M → CH ₃ + H + M	17,15	0	88,40	11,45	1	-19,52
34. CH ₄ + H → CH ₃ + H ₂	14,10	0	11,90	12,68	0	11,43
35. CH ₄ + OH → CH ₃ + H ₂ O	3,54	3,08	2,00	2,76	3,08	16,68
36. CH ₄ + O → CH ₃ + OH	13,20	0	9,20	11,43	0	6,64
37. CH ₄ + HO ₂ → CH ₃ + H ₂ O ₂	13,30	0	18,00	12,02	0	1,45
38. CH ₃ + HO ₂ → CH ₃ O + OH	13,51	0	0	10,00	0	0
39. CH ₃ + OH → CH ₂ O + H ₂	12,60	0	0	14,08	0	71,73
40. CH ₃ + O → CH ₂ O + H	14,11	0	2,00	15,23	0	71,63
41. CH ₃ + O ₂ → CH ₃ O + O	13,68	0	29,00	14,48	0	0,73
42. CH ₂ O + CH ₃ → CH ₄ + HCO	10,00	0,5	6	10,32	0,5	21,14
43. CH ₃ + HCO → CH ₄ + CO	11,48	0,5	0	13,71	0,5	90,47
44. CH ₃ + HO ₂ → CH ₄ + O ₂	12,00	0	0,40	13,88	0	58,59
45. CH ₃ O + M → CH ₂ O + H + M	13,70	0	21,00	9,00	1	-2,56
46. CH ₃ O + O ₂ → CH ₂ O + HO ₂	12,00	0	6,00	11,11	0	32,17
47. C ₂ H ₆ → CH ₃ + CH ₃	19,35	-1	88,31	12,95	0	0
48. C ₂ H ₆ + CH ₃ → C ₂ H ₅ + CH ₄	-0,26	4	8,28	10,48	0	12,50
49. C ₂ H ₆ + H → C ₂ H ₅ + H ₂	2,73	3,5	5,20	2,99	3,5	27,32
50. C ₂ H ₆ + OH → C ₂ H ₅ + H ₂ O	13,05	0	2,45	13,30	0	24,57
51. C ₂ H ₆ + O → C ₂ H ₅ + OH	13,40	0	6,36	12,66	0	11,23

Рисунок 15: Полная кинетика окисления метана.

1	2	3	4	5	6	7
52. $C_2H_5 + M \rightarrow C_2H_4 + H + M$	15,30	0	30,00	10,62	0	-11,03
53. $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$	12,00	0	5,00	11,12	0	13,70
54. $C_2H_4 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5 + C_2H_3$	14,70	0	64,70	14,17	0	-2,61
55. $C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_2 + H_2$	16,97	0	77,20	12,66	1	36,52
56. $C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_3 + H + M$	18,80	0	108,72	17,30	0	0
57. $C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + HCO$	12,52	0	1,13	11,20	0	31,18
58. $C_2H_4 + O \rightarrow CH_2O + CH_2$	13,40	0	5,00	12,48	0	15,68
59. $C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	7,18	2	6,00	6,24	2	5,11
60. $C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	12,68	0	1,23	12,08	0	14,00
61. $C_2H_4 + OH \rightarrow CH_3 + CH_2O$	12,30	0	0,96	11,78	0	16,48
62. $C_2H_3 + M \rightarrow C_2H_2 + H + M$	14,90	0	31,50	11,09	1	-10,36
63. $C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2$	12,00	0	10,00	12,00	0	17,87
64. $C_2H_2 + M \rightarrow C_2H + H + M$	14,00	0	114,00	9,04	1	0,77
65. $C_2H_2 + O_2 \rightarrow HCO + HCO$	12,60	0	28,00	11,00	0	63,65
66. $C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	14,30	0	19,00	13,62	0	13,21
67. $C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	12,78	0	7,00	12,73	0	16,36
68. $C_2H_2 + OH \rightarrow CH_3 + CO$	12,08	0	0,50	12,41	0	58,00
69. $C_2H_2 + O \rightarrow C_2H + OH$	15,51	-0,6	17,00	14,47	-0,6	0,91
70. $C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	13,83	0	4,00	13,10	0	54,67
71. $C_2H + O_2 \rightarrow HCO + CO$	13,00	0	7,00	12,93	0	138,40
72. $C_2H + O \rightarrow CO + CH$	13,70	0	0	13,50	0	59,43
73. $CH_2 + O_2 \rightarrow HCO + OH$	14,00	0	3,70	13,61	0	76,58
74. $CH_2 + O \rightarrow CH + OH$	11,28	0,68	25,00	10,77	0,68	25,93
75. $CH_2 + H \rightarrow CH + H_2$	11,43	0,67	25,70	11,28	0,67	28,72
76. $CH_2 + OH \rightarrow CH + H_2O$	11,43	0,67	25,70	11,91	0,67	43,88
77. $CH + O_2 \rightarrow CO + OH$	11,13	0,67	25,70	11,71	0,67	185,60
78. $CH + O_2 + HCO + O$	13,00	0	0	13,13	0	71,95

Рисунок 16: Полная кинетика окисления метана (продолжение таблицы).

Заключение

В данной работе была рассмотрена задача о вычислении периода индукции в адиабатических условиях. В ходе работы была построена математическая модель процесса воспламенения в адиабатических условиях. Для решения задачи была написана программа в среде Matlab, позволяющая проводить расчёт для любой кинетической схемы. Вычисления были проведены для различных кинетик и составов смесей. Проанализированы результаты расчетов, выявлены свойства различных кинетик в описании процессов воспламенения. Данные расчёта могут быть использованы при прогнозировании опасных ситуаций при хранении, транспортировке и использовании газов, расчете параметров газовых смесей различных составов. Кинетика для вычисления периода индукции выбирается исходя из того, какая нужна в каждом конкретном случае скорость вычислений, и насколько точные результаты необходимо получить.

Библиографический список

- [1] Теоретические основы химмотологии. – Под ред. А.А. Браткова. –М.: Химия, 1985. – 320 с.
- [2] Бабушок, В.И. Тестовые примеры моделирования кинетики сложных реакций / В.И. Бабушок, А.Н. Дакданча. – Красноярск, 1990.
- [3] Бабушок, В.И. Глобальные кинетические параметры для высокотемпературных газофазных реакций / В.И. Бабушок, А.Н. Дакданча // ФГВ. – 1993. – № 4.
- [4] Димитров, В.И. Простая кинетика / В.И. Димитров. – Новосибирск: Наука, 1982.
- [5] Бедарев И. А., Федоров А. В. Сравнительный анализ трех математических моделей воспламенения водорода // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 1. С. 26–33.
- [6] Математическая теория горения: курс лекций / В.К. Рябинин. — Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. — 440 с.
- [7] Тодес, О.М. «Адиабатический» тепловой взрыв / О.М. Тодес // ЖФХ. – 1933. – Т.4, №1. (Сб. Теория горения и взрыва. – М.: Наука, 1981).
- [8] Мышенков В.И., Мышенков Е.В., Численные методы. Ч. 2. Численное решение обыкновенных дифференциальных уравнений. – М.:МГУЛ, 2005. – 109 с.
- [9] Ю. Варнатц, У. Маас «Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ». Москва 2003.
- [10] Гельфанд, Б.Е. Водород: параметры горения и взрыва / Б.Е. Гельфанд, О.Е. Попов. – М.: Физматлит, 2008.

- [11] Борисов А.А., Драгалова Е.В., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Костеа К. Механизм и кинетика самовоспламенения метана. // Хим. физ. – 1982. – Т. 1., №4.
- [12] Вестбрук Ч., Уртьев П. Применение химической кинетики для определения критических параметров газовой детонации. // ФГВ №6. – 1983.