

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОД-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

М.С. Жарылканова¹, Ю.М. Ковалев¹, Е.Е. Пугасов^{1,2}

¹Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

²ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТИФ им. академ. Е.И. Забабахина», г. Снежинск, Российская Федерация

В данной работе представлен сравнительный анализ трех математических моделей химического превращения, описывающих воспламенение водород-кислородных смесей. На примере решения задачи об определении периода индукции воспламенения водород-кислородной смеси в адиабатическом реакторе в работе были апробированы кинетические схемы горения водорода, состоящие из шестнадцати, сорока четырех и шестидесяти реакций соответственно. Для выбора оптимальной кинетической схемы воспламенения и горения водорода, а также констант скоростей химических реакций, входящих в состав кинетической схемы, проведено сравнение результатов расчета с известными экспериментальными данными разных авторов. Проведенные расчеты показали, что наиболее точное описание экспериментальных данных по временам задержки адиабатического взрыва при высоких начальных температурах смеси удастся получить, используя кинетику окисления водорода, состоящую из шестнадцати реакций. Все три кинетические модели окисления водорода дают близкие значения температур смеси при выходе процесса на стационарный режим.

Ключевые слова: водород; воспламенение; период индукции; кинетические модели.

Введение

В настоящее время много внимания уделяется поиску и развитию технологий получения энергии, не имеющих загрязняющего воздействия на окружающую среду и элементы конструкций. Одним из активно развиваемых направлений является водородная энергетика, предполагающая использование водорода как основного средства получения энергии. Данное направление активно развивается и внедряется при создании новых образцов ракетной техники. Однако высокая химическая активность в сочетании с достаточно низким концентрационным пределом воспламенения и другими характеристиками вещества накладывает ряд требований к безопасности на всех этапах промышленного применения водорода.

Кроме того, результаты экспериментальных исследований процессов, связанных с горением водорода, в уменьшенном масштабе не могут быть в полном объеме использованы для описания полномасштабных процессов, а проведение полномасштабных экспериментов может быть затруднительным из-за высокой пожаро-взрывоопасности. Для исследования таких процессов необходимо применение методов математического моделирования.

Математическое моделирование течений многокомпонентных и многофазных сплошных сред находит широкое применение в различных отраслях науки и техники и порой является единственным достоверным способом проведения анализа возникновения аварийных ситуаций в случае быстропротекающих процессов. Развитие высокопроизводительной вычислительной техники позволяет строить все более сложные математические модели для описания быстропротекающих процессов в многокомпонентных средах.

Математическая модель многокомпонентной смеси с учетом химических превращений в приближении сплошной среды представляет собой систему уравнений, основанных на законах сохранения массы импульса и энергии фаз, и может быть решена только численно с использованием подхода, позволяющего обоснованно применять расщепление по физическим процессам. Расщепление по физическим процессам заключается в разделении расчета параметров химических превращений и гидродинамических процессов в два отдельных этапа. В этом случае влияние химических превращений на гидродинамические процессы учитывается в виде источниковых слагаемых в уравнениях сохранения энергии смеси и массовых долей компонентов. Сами же химические превращения могут быть описаны с помощью системы уравнений химической кинетики окисления водорода кислородом.

Следовательно, для проведения достоверного математического моделирования течений с химическими превращениями в водород-кислородных смесях необходимо определиться с выбором оптимальной кинетической схемы воспламенения и горения водорода, а также констант скоростей химических реакций, входящих в состав кинетической схемы, и провести сравнение результатов расчета с известными экспериментальными данными разных авторов.

Целью данного исследования является анализ влияния математических моделей химических превращений на задержку адиабатического взрыва и динамику энерговыделения при горении водород-кислородных смесей.

1. Математическая модель химических превращений в адиабатическом реакторе

Одним из наиболее простых и эффективных способов изучения влияния математических моделей химического превращения на воспламенение водород-кислородных смесей является определение задержки адиабатического взрыва (периода индукции).

Рассмотрим адиабатический реактор идеального смешения, в котором отсутствуют тепло-и массообмен с окружающей средой, а также градиенты динамических и термодинамических величин водород-кислородной смеси. В этом случае задача об определении адиабатического периода индукции (*задержка воспламенения*) t_{ad} [1] сводится к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих зависимость температуры T и мольных концентраций смеси от времени. Данная система обыкновенных дифференциальных уравнений является жесткой и решается с помощью встроенного метода MatLab ode15s, реализующего неявный метод Гира переменного порядка точности. Подробный анализ методов решения систем жестких дифференциальных уравнений проведен в работе [2]. Точность вычислений напрямую зависит от параметров встроенного решателя, поэтому большую роль играет верный подбор адаптивного шага, а также задание погрешности вычислений [3].

Скорость j -й реакции в газовой фазе определяется законом действующих масс (зависимость от концентраций) и законом Аррениуса (зависимость от температуры) и может быть выражена следующим образом [1]:

$$W_j = k_{0j} T^{b_j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \prod_{k=1}^{N_C} C_k^{\nu_{k,j}},$$

где k_{0j} , T^{b_j} , E_j – кинетические константы для расчета скорости j -й реакции, R – универсальная газовая постоянная, $\nu_{k,j}$ – стехиометрический коэффициент k -го вещества в j -й реакции, который показывает количество молей (или молекул) данного реагента, вступающее в реакцию как исходное вещество, и $\nu'_{k,j}$ – количество молей, получаемое в результате реакции. Стехиометрические коэффициенты веществ, не участвующих

в j -й реакции, равны 0. Величины k_{0j} бимолекулярных и тримолекулярных реакций имеют размерность $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\text{м}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно, а энергия активации $E_j - \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Математическая модель адиабатического реактора описывается уравнением баланса энергии реагирующей смеси и N_C уравнениями для мольных концентраций C_k каждого из реагентов [4, 5]:

$$\frac{dT}{dt} = - \sum_{k=1}^{N_C} h_k \frac{dC_k}{dt} / \sum_{k=1}^{N_C} c_{p_k} C_k,$$

$$\frac{dC_k}{dt} = \sum_{j=1}^{N_R} W_j (\nu'_{k,j} - \nu_{k,j}), k = 1, 2, \dots, N_C,$$

где t – время, h_k – полная удельная молярная энтальпия (Дж/моль), c_{p_k} – изобарная молярная теплоемкость (Дж/(К · моль)).

Текущее значение давления смеси определяется по формуле

$$p = RT \sum_{i=1}^{N_C} C_i.$$

Теплоемкость при постоянном давлении c_p и полная энтальпия h каждого вещества рассчитываются при помощи аппроксимационных зависимостей от температуры [6]:

$$h(T) = h^0(0) + [h^0(T) - h^0(0)],$$

$$[h^0(T) - h^0(0)] = T (a_1 - 2a_2 X^{-2} - a_3 X^{-1} + a_4 X + 2a_5 X^2 + 3a_6 X^3), \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right],$$

$$c_p(T) = a_1 + 2a_2 X^{-2} + 2a_4 X + 6a_5 X^2 + 12a_6 X^3, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right], X = \frac{T}{10000},$$

где a_i – коэффициенты полинома для каждого вещества, $h^0(0)$ – стандартная энтальпия образования вещества при $T = 0$.

Для решения задачи определения периода индукции данная система должна быть дополнена начальными условиями для концентраций и температуры газовой смеси: $t = 0, T = T_0, C_k = C_{0k}$.

2. Результаты расчетов

В качестве анализируемых химических моделей выбраны модели на основе 16 реакций (8 обратимых реакций, 6 компонентов) [7], 44 реакций (22 обратимые реакции, 8 компонентов) [7], 60 реакций (30 обратимых реакций, 8 компонентов, табл. 1) [8].

На рис. 1, 2 приведены зависимости периода воспламенения от начальной температуры кислород – водородных смесей и сравнение расчетов с экспериментальными данными работ [9,10] соответственно. Начальные значения концентраций $H_2 = 0,6667, O_2 = 0,3333$ (в мольных долях) и давлении смеси $p_0 = 1$ атм. В качестве третьей частицы выбраны все компоненты с равной вероятностью.

Зависимости периода индукции адиабатического взрыва от температуры, представленные на рис. 1, 2, показывают, что наилучшее согласование с экспериментом удается получить только для математической модели химических превращений, включающей 16 реакций.

Другим эффективным способом изучения влияния математических моделей химического превращения на воспламенение водород-кислородных смесей является определение энергетических характеристик (например, температуры сгорания водород-кислородных смесей) после выхода на стационарный режим работы адиабатического реактора. На рис. 3 – 5 представлены зависимости температуры от времени для различных кинетических механизмов при выходе на стационарный режим адиабатического реактора. В табл. 2 для трех математических моделей химического превращения представлены значения давления и температуры смеси после выхода реактора в стационарное состояние.

Таблица 1

Кинетика окисления водорода из 60 реакций [8]

№	Схема реакции	Прямая реакция			Обратная реакция		
		k_0	b	E/R	k_0	b	E/R
1,2	$H + O_2 = OH + O$	2,0e8	0	8510	1,6e7	0	380
3,4	$O + H_2 = OH + H$	1,8e4	1	4480	7,8e3	1	3480
5,6	$H_2 + OH = H + H_2O$	2,2e7	0	2610	9,72e7	0	10220
7,8	$2OH = O + H_2O$	6,3e6	0	550	6,25e7	0	9200
9,10	$H_2 + M = 2H + M$	2,2e12	-1	51610	1,0e3	0	0
11,12	$H_2O + M = OH + H + M$	2,61e10	0	53800	1,4e11	-2	0
13,14	$OH + M = O + H + M$	1,535e10	0	51300	1,0e4	0	0
15,16	$O_2 + M = 2O + M$	9,0e12	-1	59400	6,0e2	0	0
17,18	$H_2 + O_2 = 2OH$	1,0e7	0	19260	3,62e5	0	10320
19,20	$HO_2 + M = H + O_2 + M$	2,4e9	0	23100	3,62e3	0	-500
21,22	$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$	9,0e5	0	11000	1,7e6	0	1910
23,24	$HO_2 + H_2 = OH + H_2O$	1,0e5	0	12000	1,65e3	0	27600
25,26	$HO_2 + H = 2OH$	1,7e8	0	900	3,5e7	0	20500
27,28	$HO_2 + O = OH + O_2$	2,4e7	0	0	6,0e7	0	27900
29,30	$HO_2 + OH = H_2O_2 + O$	3,8e6	0	10600	2,0e7	0	3000
31,32	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	1,1e7	0	300	4,63e6	0,5	36600
33,34	$HO_2 + H_2O = OH + H_2O_2$	1,77e7	0	16900	1,0e7	0	800
35,36	$H_2O + OH = H_2O_2 + H$	3,01e8	0	41100	0,7e9	0	4800
37,38	$2HO_2 = H_2O_2 + O_2$	4,0e6	0	0	8,83e5	0,5	20000
39,40	$H_2O_2 + M = 2OH + M$	1,2e11	0	22900	1,6e3	0	-2670
41,42	$OH + O + M = HO_2 + M$	8,0e6	0	0	6,5e11	0	32580
43,44	$H + HO_2 = H_2O + O$	1,14e7	0	380	2,14e7	0	28700
45,46	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	2,5e7	0	350	1,25e8	0	28700
47,48	$H_2 + O_2 = H_2O + O$	8,0e7	0	27000	3,0e7	0	26860
49,50	$H_2 + O_2 + M = H_2O_2 + M$	3,07e1	0	10990	3,0e7	0	25000
51,52	$H_2 + O + M = H_2O + M$	3,0e2	0	0	5,4e8	0	55000
53,54	$O + H_2O + M = H_2O_2 + M$	9,0e1	0	6000	6,0e8	0	23000
55,56	$O + H_2O_2 = H_2O + O_2$	2,0e5	0	12300	1,0e6	0	56000
57,58	$H_2 + H_2O_2 = 2H_2O$	6,0e6	0	11000	6,0e6	0	54750
59,60	$H + HO_2 + M = H_2O_2 + M$	2,0e2	0	600	2,5e9	0	45600

Результаты расчетов, представленные на рис. 3 – 5 и табл. 2 показывают, что все рассмотренные в работе математические модели химического превращения водород-кислородных смесей при выходе на стационарный режим дают близкие значения температуры смеси.

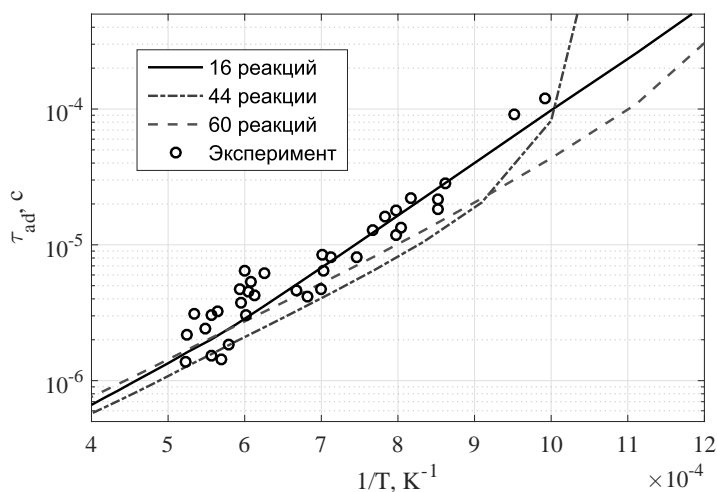


Рис. 1. Зависимость периода воспламенения от температуры [9]

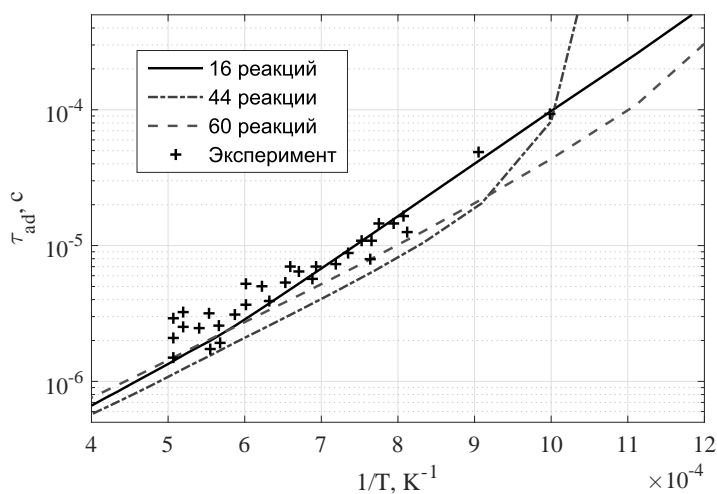


Рис. 2. Зависимость периода воспламенения от температуры [10]

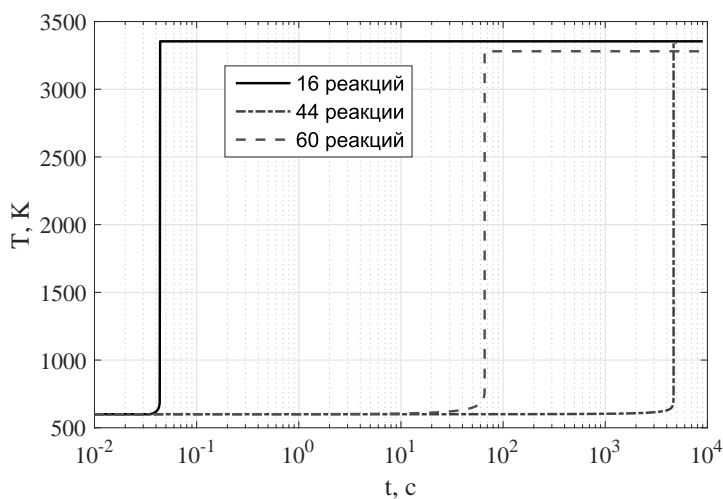


Рис. 3. Зависимость температуры от времени при $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 600$ К

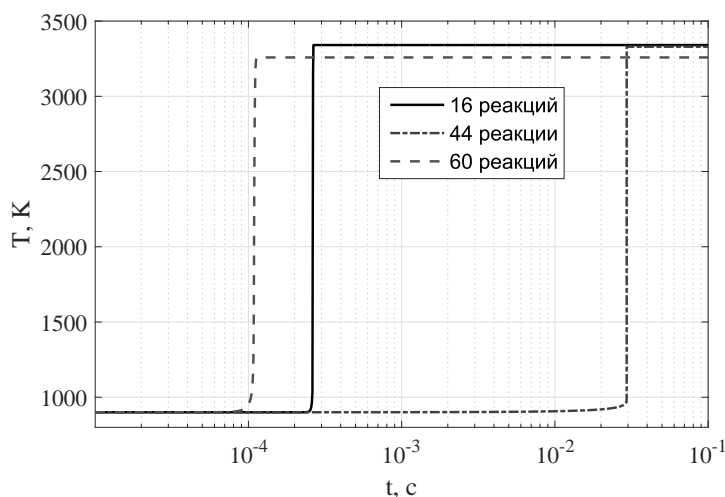


Рис. 4. Зависимость температуры от времени при $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 900$ К

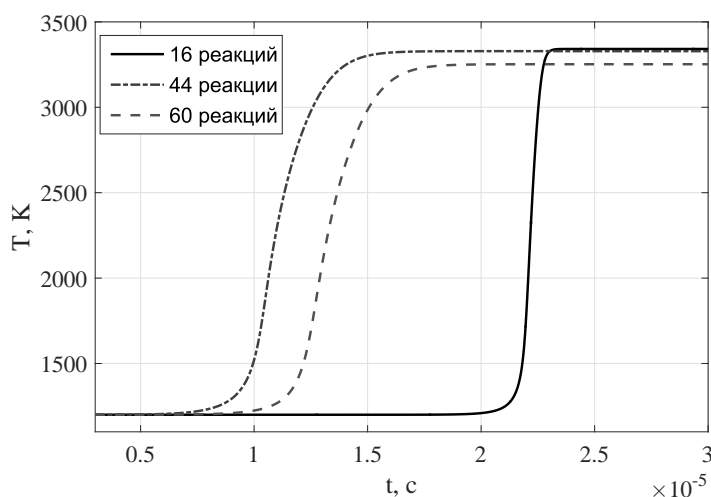


Рис. 5. Зависимость температуры от времени при $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 1200$ К

Таблица 2

Давление и температура смеси после выхода на стационарное состояние

T_0, K	16 реакций		44 реакции		60 реакций	
	p, Pa	T, K	p, Pa	T, K	p, Pa	T, K
600	456267,85	3353,96	455121,80	3344,60	449267,05	3280,49
800	346614,33	3343,01	345639,48	3332,49	340777,65	3263,29
900	310300,43	3340,71	309382,39	3329,63	304875,68	3258,29
1000	281361,10	3339,87	280488,18	3328,24	276275,97	3254,98
1200	238184,02	3341,46	237377,76	3328,73	233627,20	3252,11
1500	195378,58	3349,35	194230,35	3324,99	190471,97	3232,45
1800	167136,26	3361,32	166216,86	3339,15	163247,09	3253,63
2000	153137,75	3370,75	152245,14	3347,25	149504,45	3261,22
2200	141762,82	3381,00	140894,70	3356,32	138332,62	3269,52
2500	128229,01	3397,46	127417,79	3372,15	125060,14	3283,91

Заключение

Сравнительный анализ математических моделей химических превращений в водород-кислородных смесях, проведенный в работе, позволяет сделать вывод о том, что при высоких температурах только математическая модель химического превращения для водород-кислородных смесях, построенная на основе 16 химических реакций, позволяет получать результаты по задержке адиабатического взрыва, согласующиеся с экспериментом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание на выполнение фундаментальных научных исследований № FENU-2023-0011 (2023011ГЗ)).

Литература

1. Зельдович, Я.Б. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, Б.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе. – М.: Наука, 1980.
2. Полак, Л.С. Вычислительные методы в химической кинетике / Л.С. Полак, М.Я. Гольденберг, А.А. Левицкий. – М.: Наука, 1984.
3. Рябинин, В.К. Оценка эффективности программ решения жестких систем дифференциальных уравнений применительно к задачам физики горения / В.К. Рябинин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Математическое моделирование физических процессов. – 2012. – № 4. – С. 39–47.
4. Рябинин, В.К. Математическое моделирование адиабатического периода индукции для метан-кислородных смесях в широком диапазоне начальных давлений и температур / В.К. Рябинин, Ю.М. Ковалев // Вестник ЮУрГУ. Серия: Математическое моделирование и программирование. – 2013. – Т. 6, № 1. – С. 56–71.
5. Пигасов, Е.Е. Математическое моделирование адиабатического теплового взрыва для реакции окисления водорода / Е.Е. Пигасов, В.К. Рябинин, Ю.М. Ковалев // Вестник ЮУрГУ. Серия: Математическое моделирование и программирование. – 2013. – Т. 6, № 3. – С. 130–135.
6. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев. – М.: Наука, 1978.
7. Бабушок, В.И. Тестовые примеры моделирования кинетики сложных реакций химических реакций / В.И. Бабушок, А.Н. Дакданча, Т.В. Крахтинова и др. – Красноярск: Б.и., 1993.
8. Димитров, В.И. Простая кинетика / В.И. Димитров. – Новосибирск: Наука, 1982.
9. Patch, R.W. Shock Tube Measurement of Dissociation on Rates of H₂-J Chem / R.W. Patch // Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 36, № 7. – P. 1919–1924.
10. Schultz, E. Validation of Detailed Reaction Mechanisms for Detonation Simulation / E. Schultz, J. Shepherd // Explosion Dynamics Laboratory Report. – 2000. – № FM99-5.

Мадина Салимжановна Жарылканова, инженер, научно-исследовательская лаборатория проблем физико-химии и газодинамики двигательных установок многофазных ракет-носителей, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация), zharykanovams@susu.ru.

Юрий Михайлович Ковалев, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры вычислительной механики, заведующий научно-исследовательской лабораторией «Математическое моделирование быстропротекающих процессов в многокомпонентных и многофазных средах», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация), kovalevym@susu.ru.

Егор Евгеньевич Пигасов, старший преподаватель кафедры вычислительной механики, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация); начальник группы, Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. академика Е.И. Забабахина», pigasovee@mail.ru.

Поступила в редакцию 15 февраля 2023 г.

MSC 80A25, 80A30

DOI: 10.14529/mmp230203

COMPARATIVE ANALYSIS OF SOME MATHEMATICAL MODELS IGNITION OF HYDROGEN-OXYGEN MIXTURES

*M.S. Zharylkanova*¹, *Yu.M. Kovalev*¹, *E.E. Pigasov*^{1,2}

¹South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

²RFNC-VNIITF, Snezhinsk, Russian Federation

E-mails: zharylkanovams@susu.ru, kovalevym@susu.ru, pigasovee@vniitf.ru

This paper presents a comparative analysis of three mathematical models of chemical transformation describing the ignition of hydrogen-oxygen mixtures. Using the example of solving the problem of determining the ignition induction period of a hydrogen-oxygen mixture in an adiabatic reactor, three kinetic schemes of hydrogen combustion were tested, consisting of sixteen, forty-four and sixty reactions, respectively. In order to select the optimal kinetic scheme of hydrogen ignition and combustion, as well as the rate constants of chemical reactions included in the kinetic scheme, the calculation results were compared with known experimental data from different authors. The calculations have shown that the most accurate description of experimental data on the delay times of an adiabatic explosion at high initial temperatures can be obtained using the kinetics of hydrogen oxidation, consisting of sixteen reactions. All three kinetic models of hydrogen oxidation give similar values of the mixture temperatures when the process enters the stationary mode.

Keywords: hydrogen; ignition; induction period; kinetic models.

Acknowledgments. *This work was financially supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FENU-2023-0011).*

References

1. Zel'dovich Ya.B., Barenblatt G.I., Librovich B.B., Makhviladze G.M. *Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva* [Mathematical Theory of Combustion and Explosion]. Moscow, Nauka, 1980. (in Russian)
2. Polak L.S., Gol'denberg M.Ya., Levitsky L.S. *Vychislitel'nye metody v himicheskoi kinetike* [Computational Methods in Chemical Kinetics]. Moscow, Nauka, 1984. (in Russian)
3. Ryabinin V.K. [Evaluation of the Effectiveness of Programs for Solving Rigid Systems of Differential Equations in Relation to Combustion Physics Problems]. *Atomic Science and Technology Issues. Series: Mathematical Modelling of Physical Processes*, 2012, no. 4, pp. 39–47. (in Russian)
4. Ryabinin V.K., Kovalev Yu.M. [Mathematical Modelling of the Adiabatic Induction Period for Oxygen-Methane Mixtures in a Wide Range of Initial Pressures and Temperatures]. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Mathematical Modelling and Programming*, 2013, vol. 6, no. 1, pp. 56–71. (in Russian)

5. Pigasov E.E., Ryabinin V.K., Kovalev Yu.M. [Mathematical Modelling of an Adiabatic Thermal Explosion for a Hydrogen Oxidation Reaction]. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Mathematical Modelling and Programming*, 2013, vol. 6, no. 3, pp. 130–135. (in Russian)
6. Gurvich L.V., Vejc I.V., Medvedev V.A. *Termodinamicheskie svoistva individual'nyh veshchestv. Spravochnoe izdanie* [Thermodynamic properties are inherent]. Moscow, Nauka, 1978. (in Russian)
7. Babushok V.I., Dakdancha A.N., Krakhtinova T.V. *Testovye primery modelirovaniya kinetiki slozhnykh reakcij* [Test Examples of Modelling the Kinetics of Complex Reactions]. Krasnoyarsk, B.i., 1993. (in Russian)
8. Dimitrov V.I. *Prostaya kinetika* [Simple Kinetics]. Novosibirsk, Nauka, 1982. (in Russian)
9. Patch R.W. Shock Tube Measurement of Dissociation on Rates of H₂-J Chem. *Journal of Chemical Physics*, 1962, vol. 36, no. 7, pp. 1919–1924. DOI: 10.1063/1.1701291
10. Schultz E., Shepherd J. Validation of Detailed Reaction Mechanisms for Detonation Simulation. *Explosion Dynamics Laboratory Report*, 2000, no. FM99-5.

Received February 15, 2023