

УДК 532.5:541.12

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТУРБУЛЕНТНОГО ИЗОБАРНОГО ТЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩЕГО ГАЗА В ОБОГРЕВАЕМОЙ ТРУБЕ

В. С. БЕЛЯНИН, Н. И. ГОРБУНОВА, Э. Э. ШПИЛЬРАЙН

(Москва)

Рассматривается установившийся режим осесимметричного течения химически реагирующего газа в обогреваемой трубе при постоянном давлении. Путем введения удельных степеней завершенности реакций, которые характеризуют состав смеси, удается записать упрощенные уравнения сохранения в наиболее простом и удобном для анализа и расчета виде. Осуществляется переход к интегральным характеристикам потока, позволяющим уравнения в частных производных свести к обыкновенным дифференциальным уравнениям. Решение строится для любого числа независимых реакций, протекающих в смеси. Рассматриваются случаи, когда часть реакций равновесна, а другая часть неравновесна на всем протяжении канала, а также предельные случаи полностью равновесного и неравновесного течений. Решение этих уравнений дает возможность найти распределение температуры и состава потока по длине обогреваемого канала.

Такая задача, в постановке, наиболее близкой к настоящей, исследовалась в работе [1]. Поле температуры по длине канала в этой работе предлагается находить по значениям среднemasовой энтальпии. Однако подобный метод является не совсем удачным, так как найденная температура будет совпадать с общепринятой среднemasовой температурой только в случае равновесного или замороженного течения. В предлагаемом ниже методе среднemasовая температура явно вводится в математическое описание задачи, что устраняет многие недостатки, присущие работе [1].

1. Будем считать, что давление в канале постоянно, а профиль скорости газового потока к началу обогреваемого участка полностью развит. Систему усредненных (в смысле Рейнольдса) уравнений сохранения, описывающих осесимметричное турбулентное течение невязкого газа в обогреваемом канале, запишем в виде [2]

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho w) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho v r) = 0 \quad (1.1)$$

$$\rho w \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial r} = \sum_{n=1}^N \nu_{in} \mu_i \omega_n + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r g_i) \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (1.2)$$

$$\rho w \frac{\partial h}{\partial x} + \rho v \frac{\partial h}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r q_r) \quad (1.3)$$

$$P - \rho R_0 T \sum_{i=1}^m \frac{c_i}{\mu_i} = 0 \quad (1.4)$$

Здесь  $x$  и  $r$  — координаты вдоль оси и радиуса канала,  $w$  и  $v$  — продольная и поперечная составляющие скорости потока,  $\rho$  — плотность смеси,  $\mu_i$  — молекулярная масса  $i$ -го компонента,  $\nu_{in}$  — стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента в  $n$ -й реакции,  $h$  — энтальпия смеси,  $g_i$  — массовый поток  $i$ -го компонента,  $q_r$  — поток тепла в радиальном направлении,  $P$  —

давление,  $T$  — абсолютная температура,  $R_0$  — универсальная газовая постоянная; остальные обозначения поясняются ниже.

Система уравнений (1.1) — (1.4) не учитывает диффузию и теплопроводность в осевом направлении. Такая модель потока является хорошим приближением при числах Рейнольдса  $Re \geq 10^4$ , когда длина канала составляет не менее 50 диаметров [3].

В данной модели не учитывается также изменение параметров в ламинарном подслое, так как учет их при выводе осредненных уравнений эквивалентен эффективному уменьшению площади поперечного сечения канала [4] на величину  $\Delta F/F = -2\delta/R$ , где  $\delta$  — толщина ламинарного подслоя, которая пропорциональна  $Re^{-0.5}$ ,  $R$  — радиус канала.

Если в газовом потоке между  $m$  компонентами происходят  $N$  обратимых реакций, то их стехиометрические уравнения могут быть записаны как

$$\sum_{j=1}^m \nu_{jn} A_j \rightleftharpoons \sum_{k=1}^m \nu_{kn} A_k \quad \text{или} \quad 0 = \sum_{i=1}^m \nu_{in} A_i \quad (n = 1, 2, \dots, N)$$

Индексы  $j$ ,  $k$  и  $i$  указывают соответственно на исходные вещества, продукты и любой компонент в смеси. Во второй записи стехиометрические коэффициенты продуктов имеют знак плюс, а исходных компонентов — знак минус. В дальнейшем будем полагать, что реакции линейно независимы, т. е. ни одно из их стехиометрических уравнений не является линейной комбинацией других.

Следуя методам работы [5], нетрудно получить, что массовая доля любого компонента может быть представлена как

$$c_i = c_{i0} + \sum_{n=1}^N \nu_{in} \mu_i \xi_n \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (1.5)$$

где  $\xi_n$  — удельная степень завершенности  $n$ -й реакции, выраженная в молях на единицу массы. Нижний индекс нуль указывает на значения массовых долей компонентов при  $\xi_n = 0$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ). Выразим скорости реакций  $\omega_n$  через переменные  $\xi_n$ . Тогда

$$\begin{aligned} \omega_n(T, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N, P) &= k_{fn} \prod_j \left( \rho \frac{c_j}{\mu_j} \right)^{\nu_{jn}} - k_{rn} \prod_k \left( \rho \frac{c_k}{\mu_k} \right)^{\nu_{kn}} = \\ &= k_{fn} \rho^{\sum \nu_{jn}} \left\{ \prod_j \left( \frac{c_{j0}}{\mu_j} + \sum_{n=1}^N \nu_{jn} \xi_n \right)^{\nu_{jn}} - \frac{(\mu P)^{\Delta \nu_n}}{K_{pn}} \prod_k \left( \sum_{n=1}^N \nu_{kn} \xi_n \right)^{\nu_{kn}} \right\} \quad (1.6) \end{aligned}$$

$$\left( \mu^{-1} = \sum_{i=1}^m \frac{c_i}{\mu_i} = \sum_{i=1}^m \frac{c_{i0}}{\mu_i} + \sum_{n=1}^N \Delta \nu_n \xi_n \right)$$

где  $k_{fn}$  и  $k_{rn}$  — константы скорости прямой и обратной реакций,  $\mu$  — молекулярная масса смеси,  $\sum \nu_{jn}$  — сумма стехиометрических коэффициентов исходных компонентов,  $\Delta \nu_n$  — изменение числа молей в  $n$ -й реакции.

При преобразовании использовалось уравнение состояния (1.4) и то, что константы скорости реакции связаны с константой равновесия по давлениям  $K_p$  соотношением

$$k_{fn} / k_{rn} = K_{pn} (R_0 T)^{-\Delta \nu_n}.$$

В общем случае в турбулентном потоке константы скорости реакций надо рассматривать [6] как осредненные во времени (в смысле Рейнольдса). Исключения составляют реакции, протекающие по так называемому объемному механизму [7], т. е. когда время смешения неоднородностей газа значительно меньше времени химической релаксации.

Удельная энтальпия смеси в уравнении (1.3) записывается в аддитивной форме

$$h \Rightarrow \sum_{i=1}^m h_i c_i = \sum_{i=1}^m h_i c_{i0} + \sum_{n=1}^N \xi_n Q_{pn} \quad (1.7)$$

где удельная энтальпия  $i$ -го компонента  $h_i(T)$  и тепловой эффект  $Q_{pn}$  выражаются формулами

$$h_i(T) = \int_0^T C_{pi} dT + h_i^\circ, \quad Q_{pn} = \sum_{i=1}^m \nu_{in} \mu_i h_i.$$

Здесь  $h_i^\circ$  — удельная теплота образования  $i$ -го компонента при  $T = 0$ .

2. Трудности, связанные с получением решения нелинейных уравнений (1.1) — (1.4), приводят к использованию интегральных преобразований. Умножая уравнение (1.1) на  $rdr$  и интегрируя его по  $r$  в пределах от 0 до  $R$ , с граничными условиями  $w = v = 0$  при  $r = R$ , получим уравнение неразрывности в виде

$$\frac{d}{dx} \langle \rho w \rangle = 0 \quad \left( \langle \rho w \rangle = \frac{2}{R^2} \int_0^R \rho w r dr \right) \quad (2.1)$$

так как пределы интегрирования не зависят от продольной координаты  $x$ . Заметим, что массовый расход газа определяется как  $G = \pi R^2 \langle \rho w \rangle$ .

Умножая уравнение (1.1) на  $c_i r dr$ , а уравнение (1.2) на  $rdr$  и рассматривая их совместно, после интегрирования по  $r$  получим следующие уравнения неразрывности компонентов:

$$\langle \rho w \rangle \frac{d \langle c_i \rangle}{dx} = \sum_{n=1}^N \nu_{in} \mu_i \langle \omega_n \rangle \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (2.2)$$

Поверхность канала считалась непроницаемой и некаталитической, т. е.  $g_i = 0$  при  $r = R$ . Средняя по сечению скорость реакции и средняя по расходу массовая доля  $i$ -го компонента вводились в виде

$$\langle \omega_n \rangle = \frac{2}{R^2} \int_0^R \omega_n r dr, \quad \langle c_i \rangle = \int_0^R c_i \rho w r dr \left[ \int_0^R \rho w r dr \right]^{-1} \quad (2.3)$$

Из определения  $\langle c_i \rangle$  и (1.5) следует, что

$$\langle c_i \rangle = \langle c_{i0} \rangle + \sum_{n=1}^N \nu_{in} \mu_i \langle \xi_n \rangle \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (2.4)$$

где средние по расходу удельные степени завершенности реакций  $\langle \xi_n \rangle$  определяются аналогично  $\langle c_i \rangle$ , т. е. по второму равенству (2.3). В таком слу-

чае систему (2.2) можно записать в виде

$$\sum_{n=1}^N v_{in} \left[ \langle \rho w \rangle \frac{d\langle \xi_n \rangle}{dx} - \langle \omega_n \rangle \right] = 0$$

Так как реакции стехиометрически независимы, то не существует такого набора констант  $b_n$ , чтобы

$$\sum_{n=1}^N v_{in} b_n = 0$$

за исключением тривиального:  $b_n = 0$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ). Следовательно, предыдущее равенство будет выполняться для независимых реакций только в том случае, когда

$$\langle \rho w \rangle \frac{d\langle \xi_n \rangle}{dx} = \langle \omega_n \rangle \quad (n = 1, 2, \dots, N) \quad (2.5)$$

Рассматривая совместно уравнения (1.1), (1.3) и (1.7) аналогично тому, как это делалось выше, можно получить уравнение сохранения энергии в виде

$$\int_0^R (C_{p,\xi} \rho w r) \frac{\partial T}{\partial x} dr + \int_0^R T \frac{\partial}{\partial x} (C_{p,\xi} \rho w r) dr + \sum_{n=1}^N \int_0^R Q_{pn} \frac{\partial}{\partial x} (\xi_n \rho w r) dr = R q_w$$

где  $q_w$  — поток тепла через единицу поверхности стенки канала. В этом уравнении замороженная теплоемкость смеси определяется по формуле

$$C_{p,\xi} = \sum_{i=1}^m C_{pi} c_i = C_{p,\xi}^{\circ} + \sum_{n=1}^N \xi_n \frac{dQ_{pn}}{dT}$$

$C_{p,\xi}^{\circ}$  представляет собой замороженную теплоемкость при составе  $c_{i0}$ . Введем среднюю по расходу температуру выражением

$$\langle T \rangle = \int_0^R T \rho w r dr \left[ \int_0^R \rho w r dr \right]^{-1}$$

и примем, что тепловые эффекты и замороженная теплоемкость определяются только по этой среднemasсовой температуре. Это приближение справедливо ввиду того, что эти величины мало изменяются в узком интервале температур (предполагается, что температура в сечении изменяется не слишком сильно). Таким образом, изменение  $C_{p,\xi}$  и  $Q_{pn}$  учитывается только вдоль канала. С учетом этого замечания получим уравнение сохранения энергии в квазиодномерном приближении

$$C_{p,\xi} \frac{d\langle T \rangle}{dx} + \sum_{n=1}^N Q_{pn} \frac{d\langle \xi_n \rangle}{dx} = \frac{q}{G} \quad (2.6)$$

где  $q$  — количество тепла, подводимое за единицу времени к единице длины канала.

В тех случаях, когда плотность потока массы  $\langle \rho w \rangle$  (или расход газа  $G$ ), линейная тепловая нагрузка  $q$  и давление  $P$  заданы для определения параметров потока, необходимо совместно решать уравнения (2.5), (2.6) и первое уравнение (2.3). Такая система будет замкнутой, если известны конкретные функции для профилей скорости, температуры и состава.

Предположим, что модель течения состоит из турбулентного ядра, в котором осредненные параметры практически постоянны, и «пристеночной»

области, где происходит изменение этих параметров до значений на стенке. Если интервал изменения температуры в сечении невелик, а ядро потока занимает значительную площадь сечения канала, то можно записать приближенное соотношение

$$\langle \omega_n \rangle \approx \omega_n(\langle T \rangle, \langle \xi_1 \rangle, \dots, \langle \xi_N \rangle, P) \quad (2.7)$$

переводящее рассматриваемую систему в квазиодномерную задачу, которая может быть использована в качестве основы для дальнейшего рассмотрения реальных потоков.

Соотношение (2.7) тем точнее, чем меньше перепад температуры между стенкой и ядром потока и чем меньше толщина пристеночной области. Оценка ошибки, вносимой переходом в (2.7) от интеграла к среднemasсовым значениям параметров, частично обсуждена в работе [8]. Ясно, что это соотношение несправедливо для ламинарного потока.

3. Рассмотрим квазиодномерное течение химически равновесного газа. Из общего равновесия, согласно принципу детального равновесия [9], следует равновесие каждой реакции. Для такого случая система уравнений (2.5), (2.6) и (2.7) записывается в виде

$$\frac{dT_e}{dx} = \frac{q}{G} \left[ C_{p,\xi} + \sum_{n=1}^N Q_{p^n} \frac{d\xi_{ne}}{dT_e} \right]^{-1}, \quad T_e(0) = T_e^\circ \quad (3.1)$$

$$\omega_{ne}(T_e, \xi_{1e}, \dots, \xi_{Ne}, P) = 0, \quad \xi_{ne}(0) = \xi_{ne}^\circ \quad (n = 1, 2, \dots, N).$$

Здесь и в дальнейшем опущены знаки осреднения  $\langle \rangle$ , а индекс  $e$  указывает на равновесные значения величин. Очевидно, что производные  $d\xi_{ne}/dT_e$  необходимо определять из уравнений химического равновесия<sup>1</sup>. Для этого найдем частные производные от функций  $\omega_{ne}(T_e, \xi_{1e}, \dots, \xi_{Ne}, P) = 0$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ), которые будем рассматривать как неявные. Из уравнений (1.6) в условиях химического равновесия имеем

$$\left( \frac{\partial \omega_s}{\partial T} \right)_e = k_{rs} \prod_k \left( \rho \frac{c_{ks}}{\mu_k} \right)^{\nu_{ks}} \left[ \frac{d \ln k_{fs}}{dT_e} - \frac{d \ln k_{rs}}{dT_e} \right] \quad (s = 1, 2, \dots, N)$$

Если записать константы скорости реакции в виде уравнения Аррениуса, то тогда выражение в квадратных скобках равно  $\Delta U_s / R_0 T_e^2$ , где  $\Delta U_s$  — изменение внутренней энергии  $s$ -й реакции, представляющее собой разность энергий активаций прямой и обратной реакций. Для идеальных газов справедливо соотношение

$$\Delta U_s = Q_{ps} - \Delta \nu_s R_0 T_e$$

и поэтому

$$\left( \frac{\partial \omega_s}{\partial T} \right)_e = k_{rs} \prod_k \left( \rho \frac{c_{ks}}{\mu_k} \right)^{\nu_{ks}} \frac{1}{T_e} \left[ \frac{Q_{ps}}{R_0 T_e} - \Delta \nu_s \right] \approx k_{rs} \prod_k \left( \rho \frac{c_{ks}}{\mu_k} \right)^{\nu_{ks}} \frac{Q_{ps}}{R_0 T_e^2} \quad (3.2)$$

так как  $\Delta \nu_s$  обычно на порядок меньше, чем  $Q_{ps} / R_0 T_e$ .

Частные производные по удельной степени завершенности удобнее брать с тем же индексом, что и реакция. Тогда

$$\left( \frac{\partial \omega_s}{\partial \xi_s} \right)_e = \sum_{n=1}^N \left( \frac{\partial \omega_s}{\partial \xi_n} \right)_e \frac{\partial \xi_{ne}}{\partial T_e} \frac{\partial T_e}{\partial \xi_{se}} \quad (s = 1, 2, \dots, N)$$

<sup>1</sup> Записана прямая производная, так как давление  $P$  в поле потока постоянно.

Постоянство всех  $\xi_{ne}$ , за исключением той, по которой ведется дифференцирование, предполагается для первой частной производной под знаком суммы. В результате несложных, но несколько громоздких преобразований, получается следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial \omega_s}{\partial \xi_s}\right)_e = -k_{rs} \prod_k \left(\rho \frac{c_{ks}}{\mu_k}\right)^{\nu_{ks}} \left\{ \sum_{n=1}^N \left[ \sum_{i=1}^m \frac{\nu_{is} \nu_{in}}{c_{ie}/\mu_i} - \mu \Delta \nu_s \Delta \nu_n \right] \frac{\partial \xi_{ne}}{\partial T_e} \frac{\partial T_e}{\partial \xi_{se}} \right\} \quad (3.3)$$

Учитывая (3.2) и (3.3), по формуле дифференцирования неявной функции находим для случая  $N$  независимых реакций систему

$$\sum_{n=1}^N \left\{ \left[ \sum_{i=1}^m \frac{\nu_{is} \nu_{in}}{c_{ie}/\mu_i} - \mu \Delta \nu_s \Delta \nu_n \right] \frac{d\xi_{ne}}{dT_e} \right\} = \frac{Q_{ps}}{R_0 T_e^2} \quad (s = 1, 2, \dots, N) \quad (3.4)$$

В силу независимости реакций ранг квадратной матрицы, построенной из коэффициентов при неизвестных производных, равен  $N$ . Это означает, что матрица невырожденная и система (3.4) имеет единственное относительно  $d\xi_{ne}/dT_e$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) решение, которое подставляется в уравнение энергии системы (3.1).

Если говорить о вычислительном аспекте, то при решении системы (3.1) возникают известные трудности [10], связанные с тем, что одно дифференциальное уравнение необходимо решать совместно с нелинейными алгебраическими уравнениями химического равновесия. Поэтому если исходить из требований удобства и наименьших затрат машинного времени, то к уравнению сохранения энергии необходимо добавлять систему дифференциальных уравнений, полученных из уравнений химического равновесия. Согласно (3.4) такие уравнения имеют вид

$$\sum_{n=1}^N \left\{ \left[ \sum_{i=1}^m \frac{\nu_{is} \nu_{in}}{c_{ie}/\mu_i} - \mu \Delta \nu_s \Delta \nu_n \right] \frac{d\xi_{ne}}{dx} \right\} = \frac{Q_{ps}}{R_0 T_e^2} \frac{dT_e}{dx} \quad (s = 1, 2, \dots, N) \quad (3.5)$$

Ввиду того, что решение этой системы единственно, математическое описание потока химически равновесного газа удобнее записать в виде дифференциальных уравнений

$$\frac{dT_e}{dx} = \frac{1}{C_{p,\xi}} \left[ \frac{q}{G} - \frac{1}{\Delta} \sum_{n=1}^N Q_{pn} \Delta_n \right], \quad T_e(0) = T_e^\circ \quad (3.6)$$

$$\frac{d\xi_{ne}}{dx} = \frac{\Delta_n}{\Delta}, \quad \xi_{ne}(0) = \xi_{ne}^\circ \quad (n = 1, 2, \dots, N)$$

Здесь  $\Delta$  — определитель, построенный из коэффициентов при производных  $d\xi_{ne}/dx$  системы (3.5);  $\Delta_n$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) — определитель, получающийся из определителя  $\Delta$  путем замены  $n$ -го столбца столбцом свободных членов системы (3.5).

4. Рассмотрим течение такой смеси газов, в которой из  $N$  независимых реакций первые  $p$  протекают химически равновесно, а остальные  $N - p$  реакций протекают с конечной скоростью. Для равновесных реакций такой

СИСТЕМЫ МОЖНО ПОЛУЧИТЬ УРАВНЕНИЯ, АНАЛОГИЧНЫЕ (3.5)

$$\sum_{n=1}^N \left[ \sum_{i=1}^m \frac{v_{is} v_{in}}{c_i / \mu_i} - \mu \Delta v_s \Delta v_n \right] \frac{d\xi_{ne}}{dx} = \frac{Q_{ps}}{R_0 T^2} \frac{dT}{dx} -$$

$$- \sum_{n=p+1}^N \left[ \sum_{i=1}^m \frac{v_{is} v_{in}}{c_i / \mu_i} - \mu \Delta v_s \Delta v_n \right] \frac{d\xi_n}{dx} \quad (s = 1, 2, \dots, p) \quad (4.1)$$

Тогда математическое описание рассматриваемого течения записывается в виде

$$\frac{dT}{dx} = \frac{1}{C_{p,\xi}} \left[ \frac{q}{G} - \sum_{n=1}^p Q_{pn} \frac{d\xi_{ne}}{dx} - \sum_{n=p+1}^N Q_{pn} \frac{d\xi_n}{dx} \right], \quad T(0) = T^\circ$$

$$\frac{d\xi_{ne}}{dx} = \frac{\Delta_{pn}}{\Delta_p}, \quad \xi_{ne}(0) = \xi_{ne}^\circ \quad (n = 1, 2, \dots, p) \quad (4.2)$$

$$\frac{d\xi_n}{dx} = \frac{1}{\rho w} \omega_n(T, \xi_{1c}, \dots, \xi_{pc}, \xi_{p+1}, \dots, \xi_N, P), \quad \xi_n(0) = \xi_n^\circ \quad (n = p+1, \dots, N)$$

где определитель  $\Delta_p$  построен из коэффициентов при производных  $d\xi_{ne}/dx$  в системе (4.1), а определитель  $\Delta_{pn}$  получается из  $\Delta_p$  путем замены  $n$ -го столбца столбцом свободных членов системы (4.1).

Системы уравнений (2.5)–(2.7), (3.6) и (4.2), описывающие различные случаи течения реагирующего газа в обогреваемом канале, решаются единообразно любым из методов численного интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений.

Поступила 14 VIII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеренко В. Б., Тверковкин Б. Е., Шинкевич О. С., Плещенков Г. А. Расчет параметров химически реагирующего потока  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$  в обогреваемом канале. Тр. конф. «Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок», Минск, 1970.
2. Дорренс У. Х. Гиперзвуковые течения вязкого газа. М., «Мир», 1966.
3. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. М., «Химия», 1969.
4. Абрамович Г. Н. Прикладная газовая динамика. М., Гостехиздат, Л., 1953.
5. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, «Наука», 1966.
6. Вулис Л. А. К вопросу о роли пульсации температуры в турбулентном горении. В кн.: «Третье Всесоюзное совещание по теории горения», т. 1, М., 1960.
7. Шетинков Е. С. Физика горения газов. М., «Наука», 1965.
8. Rietema K. The role of chemical reaction engineering in process research and scaling up. Chem. Engng Sci., 1961, vol. 14, pp. 3–10.
9. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М., «Мир», 1967.
10. Молодцов В. К. К расчету равновесных течений газа. В сб. «Численные методы решения задач математической физики», М., «Наука», 1966.