

4. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, М. Г. Нейгауз. Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 42.
5. W. C. Gardiner, J. H. Owen e. a. 15-th Symposium (Int.) on Combustion. Comb. Inst., N. Y., 1976
6. T. P. J. Jzod. J. Chem. Phys., 1971, 55, 4425.
7. В. В. Азатян, Л. Б. Романович. Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 941.
8. G. Pratt, J. Valiman. J. Chem. Soc., Faraday Tr., 1974, 70, 1841.
9. Г. И. Козлов, В. Г. Кнорре. Кинетика и катализ, 1963, 4, 189.
10. N. R. Greiner. J. Chem. Phys., 1970, 53, 1284.
11. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М., «Наука», 1970.
12. Д. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Э. Берд. Молекулярная теория газа и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
13. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. М., Гостоптехиздат, 1964.
14. A. D'aleccio, A. DiLorenzo a. o. 14-th Symposium (Int.) on Combustion. Comb. Inst., N. Y., 1974.
15. В. Н. Антонов, А. С. Лapidус. Производство ацетилена. М., «Химия», 1970.
16. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, В. С. Посвянский. ФГВ, 1976, 12, 2, 217.
17. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, В. С. Посвянский. ФГВ, 1977, 13, 2.

## О ТЕПЛОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗА

А. Д. Марголин, В. М. Шмелев

(Москва)

В системе, обладающей большим запасом неравновесной колебательной энергии, которая релаксирует со скоростью, сильно зависящей от температуры, возможен целый ряд тепловых неустойчивостей. В работе [1] получен критерий тепловой неустойчивости типа теплового взрыва среды в электроразрядном лазере в приближении теории со сосредоточенными параметрами. В настоящей работе методами теории горения проанализированы неустойчивости типа теплового взрыва (в приближении теории с распределенными и сосредоточенными параметрами), адиабатического взрыва, зажигания, горения и детонации.

### Нестационарная теория тепловой неустойчивости релаксирующего газа типа адиабатического и теплового взрыва

В рамках нестационарной теории теплового взрыва [2] рассмотрим баланс тепла и колебательной энергии релаксирующей системы для усредненных по объему величин.

Пусть молекулярный газ, колебательно-возбуждаемый источником накачки (например, потоком резонансных квантов, электрическим разрядом) со скоростью  $q$ , имеет запас неравновесной колебательной энергии единицы массы  $\varepsilon$  и релаксирует к равновесному состоянию (энергия  $\bar{\varepsilon}$ ) с характерным временем  $\tau_p$ , определяемым зависимостью типа Ландау — Теллера:

$$\tau_p^{-1} = A \exp\left(-\frac{B}{T^{1/3}}\right), \quad (1)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры;  $B$  — коэффициент, имеющий типичное значение в диапазоне  $10-200 \text{ K}^{-1/3}$ .

Процесс релаксации происходит в объеме  $V$ , ограниченном поверхностью  $S$ . Тогда уравнение теплового баланса имеет вид

$$V \cdot dT/dt = V \cdot (\varepsilon - \bar{\varepsilon})/\tau_p - \alpha S(T - T_0)/\rho c, \quad (2)$$

где  $t$  — время;  $c$  — удельная теплоемкость единицы массы газа;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $T_0$  — температура стенки;  $\rho$  — плотность газа. Соответствующее релаксационное уравнение для колебательной энергии газа

$$V \cdot d\varepsilon/dt = Vq - V \cdot (\varepsilon - \bar{\varepsilon})/\tau_p - \alpha S \varepsilon / c\rho. \quad (3)$$

Последний член уравнения выражает гибель колебательно-возбужденных молекул при столкновении со стенкой, причем предполагается, что процесс гетерогенной релаксации происходит в диффузионной области.

С целью сокращения числа независимых параметров задачи применим метод разложения экспонента, предложенный Д. А. Франк-Каменецким [2] в теории горения. Для этого величину, стоящую в показателе выражения константы колебательной релаксации (1), представим в виде

$$\frac{B}{T^{1/3}} \simeq \frac{B}{T_0^{1/3}} - \frac{B}{3T_0^{4/3}} (T - T_0). \quad (4)$$

Вводя безразмерную разность температур  $\theta = \frac{B}{3T_0^{4/3}} (T - T_0)$  и пренебрегая эффектом «выгорания», т. е. предполагая, что запас колебательной энергии не меняется  $\varepsilon - \bar{\varepsilon} \simeq \varepsilon_0 - \bar{\varepsilon}_0 \simeq \varepsilon_0$ , запишем уравнение (2) так:

$$d\theta/dt = e^0/\tau_1 - \theta/\tau_2, \quad (5)$$

где  $\tau_1 = \frac{3cT_0^{4/3}\tau_p^0}{B(\varepsilon_0 - \bar{\varepsilon}_0)}$  — адиабатическое время колебательной релаксации;  $\tau_2 = Vc\rho/\alpha S$  — характерное время теплоотвода, слабо зависящее от температуры;  $\tau_p^0$  — характерное время изотермической релаксации при температуре  $T_0$ .

Решение уравнения (5) при начальном условии  $\theta=0$  при  $t=0$

$$\theta = f(t/\tau_1, \tau_2/\tau_1). \quad (6)$$

Условия теплового взрыва достигаются, когда величина параметра  $\delta = \tau_2/\tau_1$  принимает критическое значение  $\delta = \delta_*$ . В рамках этой теории  $\delta_* = 1/e$  [2]. Таким образом, условие перехода от стационарного неравновесного состояния системы к быстрой колебательной релаксации и тепловому разогреву определяется условием

$$\delta_* = \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\rho VB(\varepsilon_0 - \bar{\varepsilon}_0)}{3\alpha ST_0^{4/3}\tau_p^0} = \frac{1}{e}. \quad (7)$$

Критический разогрев  $\theta_* = 1$ .

Начальная величина запаса неравновесной колебательной энергии  $\varepsilon_0 - \bar{\varepsilon}_0$  может быть задана или найдена, исходя из конкретных условий процесса. В частности, в условиях стационарного электрического разряда в молекулярном газе, когда скорость гетерогенной релаксации значительно превосходит скорость гомогенной релаксации при температуре стенок сосуда  $T_0$ , найдем  $\varepsilon_0$  из уравнения (3)

$$\varepsilon_0 = c\rho Vq/\alpha S. \quad (8)$$

Подставив значение  $\varepsilon_0$  из (8) в (7), получим критерий «теплового взрыва» в колебательно-возбужденном газе при наличии непрерывной накачки

$$\left(\frac{\rho Vq}{\alpha S}\right)^2 \frac{cB}{3T_0^{4/3}\tau_p^0} = \frac{1}{e}. \quad (9)$$

Критерий, эквивалентный выражению (10), получен в работе [1].

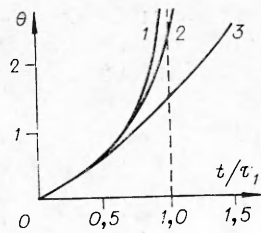


Рис. 1.

Характерное время релаксации колебательной энергии газа определим из уравнения (5). Если пренебречь теплоотдачей и выгоранием, то с учетом начального условия  $\theta=0$  при  $t=0$  получим зависимость температуры  $\theta$  от времени  $t/\tau_1$  развития адиабатического взрыва, представленную на рис. 1, 1,

$$\theta = \ln[1/(1 - t/\tau_1)]. \quad (10)$$

Результат имеет смысл только при  $t/\tau_1 < 1$ . При  $t \rightarrow \tau_1$ ,  $T \rightarrow \infty$ . С учетом теплоотвода характерное время колебательной релаксации выразится в виде интеграла

$$\tau = \int_0^{\infty} \frac{d\theta}{e^{\theta/\tau_1} - C/\tau_2}. \quad (11)$$

### Пределы применимости приближенной теории

Выше не учитывалось «выгорание» колебательной энергии за время теплового релаксационного взрыва. Определение критических условий с учетом «выгорания» на основе уравнений (2) и (3) показывает, что за счет «выгорания» критические значения  $\delta_*$  и  $\theta_*$  изменятся незначительно

$$\delta_* = 1/e \cdot (1 + 1/\theta_{\max}), \quad (12)$$

$$\theta_* = 1 + 1/\theta_{\max}, \quad (13)$$

где  $\theta_{\max} = \frac{B}{3T_0^{1/3}}(T_{\max} - T_0)$  — максимальный разогрев газа, записанный в безразмерном виде;  $T_{\max} = T_0 + (\epsilon_0 - \bar{\epsilon}_0)/c$  — максимальная температура газа. Если  $\theta_{\max} \gg 1$ , то пренебрежение «выгоранием» колебательной энергии за период индукции оправдано. Если же значение  $\theta_{\max}$  мало, то «взрыва» вообще не будет.

Таким образом, развитие неустойчивости типа теплового взрыва становится возможным при выполнении двух условий, характеризующих сильную температурную чувствительность скорости релаксации и экзотермичность процесса,

$$\frac{B}{T_0^{1/3}} \gg 1,$$

$$\theta_{\max} \equiv \frac{B}{3T_0^{1/3}}(T_{\max} - T_0) \gg 1. \quad (14)$$

Для оценки точности разложения экспонента представим показатель экспонента в виде

$$\frac{B}{T^{1/3}} \equiv \frac{B}{T_0^{1/3}} - \frac{1}{\beta} [1 - (1 + 3\theta\beta)^{-1}], \quad (15)$$

где  $\frac{1}{\beta} = \frac{B}{T_0^{1/3}}$ . При  $\beta \rightarrow 0$  выражение (14) переходит в разложение (4).

Зависимость температуры газа от времени в случае адиабатического процесса релаксации без разложения экспонента выражается соотношением

$$\frac{t}{\tau_1} = \int_0^{\theta} \exp\left\{-\frac{1}{\beta} [1 - (1 + 3\theta\beta)^{-1}]\right\} d\theta. \quad (16)$$

На рис. 1 кривые 2 и 3 построены по формуле (16) для  $\beta=0,05$  и  $\beta=0,5$

соответственно, кривая 1 соответствует случаю  $\beta \rightarrow 0$ . Как видно, при  $\beta < 0,05$  точность метода разложения экспонента оказывается вполне удовлетворительной.

### Анализ теплового режима релаксирующей среды на основе точных уравнений

Не прибегая к методу разложения экспонента и учитывая изменение запаса колебательной энергии системы в процессе релаксации, систему уравнений (2) и (3) можно свести к одному дифференциальному уравнению. После сложения этих уравнений и несложных преобразований получим

$$c(T - T_0) + \varepsilon = \varepsilon_0. \quad (17)$$

Подставив (17) в (2), получим уравнение в безразмерном виде, дополнительно учитывающее «выгорание», зависимость скорости дезактивации от давления и зависимость коэффициентов переноса от температуры

$$d\theta/d\tau = Q_+ - Q_-, \quad (18)$$

где  $\tau = t/\tau_2$  — безразмерное время;  $Q_+ = \delta(1 - \theta/\theta_{\max})(1 + 3\theta\beta) \exp\{-1/\beta \cdot [1 + 3\theta\beta]^{-1/3}\}$  — безразмерная скорость тепловыделения в процессе колебательной релаксации;  $Q_- = \theta\sqrt{1 + 3\theta\beta}$  — безразмерная скорость теплоотвода.

Зависимость относительной скорости тепловыделения  $Q_+/Q_{+\max}$  ( $Q_{+\max}$  — максимальное значение  $Q_+$ ) от степени нагрева газа приведена на рис. 2. Кривые 1—3, соответствующие значению  $T_0 = 600, 300, 100$  К, построены для окиси углерода с использованием температурной зависимости времени релаксации, взятой из работы [3]:  $\ln \tau_p = 175T^{-1/2} - 23,5$ . Энергия  $\varepsilon_0$  вычислялась в гармоническом приближении для колебательной температуры  $T_v = 3000$  К. Ниспадающая часть кривых рис. 2 объясняется расходом запаса неравновесной колебательной энергии газа.

Стационарные решения уравнения (18) имеют место в точках пересечения или касания кривых теплоприхода  $Q_+$  и теплоотвода  $Q_-$ , представленных на рис. 3. В зависимости от взаимного расположения кривых  $Q_+$  и  $Q_-$  определяется тепловой режим системы. Линия 1 пересекает кривую теплоприхода в одной точке  $a_1$ . При таком сильном теплоотводе возможен только один устойчивый режим при температуре, близкой к  $T_0$ . Линия 2, кроме пересечения в точке  $a_2$ , имеет касание с  $Q_+$  в точке  $b_2$ . Кривые типа 3 имеют три пересечения с  $Q_+$ , что соответствует устойчивым режимам в точках  $a_3$  и  $b_3$  и неустойчивому режиму в точке  $c$ . Условие касания кривой 4 и  $Q_+$  есть условие теплового взрыва, рассмотренное выше. Кривая 5 пересекает  $Q_+$  в одной точке  $b_5$ , соответ-

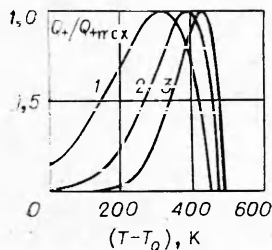


Рис. 2.

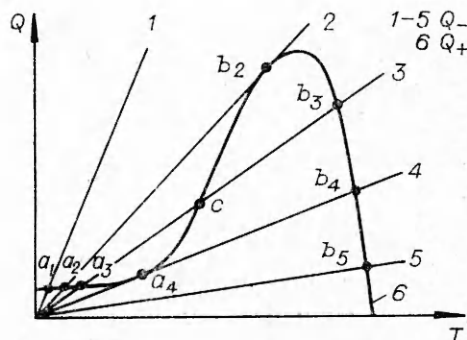


Рис. 3.

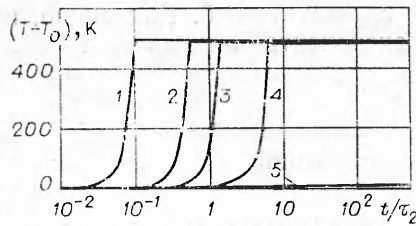


Рис. 4.

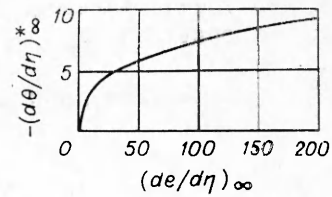


Рис. 5.

ствующей температуре в системе, близкой к максимально возможной. В устойчивых режимах, соответствующих точкам пересечения  $a_i$ , колебательная температура газа значительно превышает поступательную, а в режимах, соответствующих точкам  $b_i$ , поступательная температура близка к колебательной.

Численный анализ уравнения (18) при  $\beta=0,04$ ,  $T_0=300$  К,  $T_{\max}=800$  К показал, что при  $\delta > \delta_*$  температура резко возрастает (кривые 1—4 на рис. 4 соответствуют  $\delta=15; 3; 1,5; 0,6$ ), т. е. развивается неустойчивость типа теплового взрыва. При  $\delta < \delta_*$  (рис. 4, 5 соответствует  $\delta=0,15$ ) неустойчивости нет. Время развития теплового взрыва, рассчитанное с учетом «выгорания» и без разложения экспонента (при  $\beta=0,04$ ), совпадает с временем, вычисленным по приближенной формуле (11) с точностью до коэффициента 1,5—2.

#### Стационарная теория с распределенными параметрами

Стационарная теория учитывает распределение температуры газа внутри сосуда. Наивысшая температура газа при кондукционном механизме теплопередачи будет в центре сосуда, где и должен начаться процесс самоускорения колебательной релаксации. Коэффициент теплоотдачи и критическое условие возникновения неустойчивости будут определяться этим распределением температур. «Тепловой взрыв» произойдет в том случае, когда стационарное распределение температур сделается невозможным.

Решим задачу, используя допущения (14), а также считая теплопроводность стенки бесконечно большой. Уравнение теплопроводности для стационарного случая для бесконечного сосуда с плоскопараллельными стенками и кинетическое уравнение запишем в виде

$$(\varepsilon - \bar{\varepsilon})/c\tau_p + \lambda/c\rho \cdot d^2T/dx^2 = 0, \quad (19)$$

$$-(\varepsilon - \bar{\varepsilon})/\tau_p + D \cdot d^2\varepsilon/dx^2 + q = 0. \quad (20)$$

Здесь  $x$  — расстояние от системы;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности.

Будем считать, что коэффициент температуропроводности  $\kappa$  равен коэффициенту диффузии  $D$ . Граничные условия системы уравнений (19), (20):

$$\text{при } x=0 \quad dT/dx=0, \quad d\varepsilon/dx=0;$$

$$\text{при } x=R \quad T - T_0=0, \quad \varepsilon=0$$

(расстояние между стенками равно  $2R$ ).

Рассмотрим процесс воспламенения в диффузионной области колебательной кинетики, т. е. будем считать, что скорость колебательной дезактивации молекул на стенках сосуда превосходит скорость диффузии молекул на стенки. Допустим, что характерное время диффузии  $\tau_3$  много меньше характерного времени колебательной релаксации  $\tau_p^0$  при

температуре  $T_0$ , т. е.  $\tau_p^0 \gg \tau_3$ . При обратном неравенстве стационарное распределение температуры невозможно, и задача сводится к рассмотрению адиабатического взрыва.

Используя эти допущения, найдем стационарное распределение запаса колебательной энергии молекул из уравнения (20)

$$\epsilon = qR^2/2D[1 - (x/R)^2]. \quad (21)$$

Подставляя (21) в уравнение (19) и вводя безразмерные температуру  $\theta = \frac{B}{3T_0^{4/3}}(T - T_0)$ , координату  $\xi = x/R$  и параметр  $\delta = \frac{R^4 B q}{6T_0^{4/3} D^2 c \tau_p^0}$ , запишем уравнение (19) при граничных условиях  $\xi=0 \quad d\theta/d\xi=0$ ;  $\xi=1 \quad \theta=0$  в следующем виде:

$$d^2\theta/d\xi^2 = -\delta e^\theta (1 - \xi^2). \quad (22)$$

При выводе этого уравнения использовалось разложение экспонента (4) и условие сильной колебательной неравновесности  $\epsilon_0 \gg \epsilon_0$ . Уравнение (22) содержит один безразмерный параметр  $\delta$ , и его решение, представляющее стационарное распределение температур, должно иметь вид

$$\theta = f(\xi, \delta). \quad (23)$$

Условие, когда такое стационарное распределение температур перестает быть возможным, есть критическое условие теплового взрыва, определяемое критическим значением параметра

$$\delta = \frac{R^4 B q}{6T_0^{4/3} D^2 c \tau_p^0} = \delta_*. \quad (24)$$

Напомним, что в критическое условие возникновения химического теплового взрыва в отличие от критерия (24) радиус сосуда входит во второй степени, а температура  $T_0$  — в первой. Это отличие связано с тем, что запас колебательной энергии при постоянной мощности накачки пропорционален  $R^2$  (21), а скорость колебательной релаксации описывается законом Ландау — Теллера (1).

Для отыскания  $\delta_*$  воспользуемся следующим приемом. Введем новую переменную  $y = \theta - \theta_0$ , где  $\theta_0$  — значение безразмерной температуры в центре сосуда, тогда уравнение (22) при граничных условиях  $\xi=0 \quad y=y'=0$ ;  $\xi=1 \quad y=\theta_0$  запишем следующим образом:

$$d^2y/d\xi^2 = \delta e^{\theta_0} e^{-y} (1 - \xi^2). \quad (25)$$

Задаваясь значением произведения  $\delta e^{\theta_0}$ , численным методом проинтегрируем уравнение (25) с граничным условием  $\xi=0 \quad y=y'=0$ . В результате интегрирования получаем в точке  $\xi=1$  значение  $y=\theta_0$ . Подставляя найденное  $\theta_0$  в заданное произведение  $\delta e^{\theta_0}$ , определим величину  $\delta$ , которой соответствует вычисленное распределение температур. С помощью этой процедуры найдем зависимость  $\delta = \delta(\theta_0)$ , которая проходит через максимум. Максимальное значение  $\delta$  и будет соответствовать критическому условию воспламенения  $\delta = \delta_*$ . Для плоского случая оказалось  $\delta_* = 1,02$ . Максимальный предвзрывной разогрев в точке  $\xi=0$  составляет  $\theta_{\max}^* = 1,15$ . В теории горения при воспламенении химически активной газовой смеси в бесконечном сосуде с плоскопараллельными стенками  $\delta_* = 0,88$  и  $\theta_{\max}^* = 1,2$ .

Запишем уравнение теплопроводности для бесконечно длинного цилиндрического сосуда

$$d^2\theta/d\xi^2 + 1/\xi \cdot d\theta/d\xi = -\delta_n e^\theta (1 - \xi^2) \quad (26)$$

при  $\delta_n = \delta/2$ , и для сферического сосуда

$$d^2\theta/d\xi^2 + 2/\xi \cdot d\theta/d\xi = -\delta_c e^\theta (1 - \xi^2) \quad (27)$$



при  $\delta_c = \delta/3$ . Здесь  $\xi = x/R$ ,  $R$  — радиус сосуда; граничные условия: при  $\xi = 0$   $d\theta/d\xi = 0$ , при  $\xi = 1$   $\theta = 0$ . Численное интегрирование уравнений (26) и (27) по описанному выше методу дает значение критических параметров: для цилиндрического сосуда  $\delta_{п.}^* = 2,57$ ;  $\theta_{\max}^* = 1,33$  (в теории горения  $\delta_* = 2$ ;  $\theta_{\max}^* = 1,37$ ); для сферического сосуда  $\delta_{с.}^* = 4,62$ ;  $\theta_{\max}^* = 1,56$  (в теории горения  $\delta_* = 3,32$ ;  $\theta_{\max}^* = 1,6$ ).

### Сопоставление стационарной теории с нестационарной

Сопоставим полученные результаты с нестационарной теорией, в которой температура и запас неравновесной колебательной энергии полагаются постоянными по всему реагирующему объему, а тепловой поток — пропорциональным некоторому коэффициенту теплоотдачи  $\alpha$ . При использовании нестационарной теории для вычисления неизотермического времени релаксации значение эффективного коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  следует подбирать так, чтобы формула (7) давала правильное критическое условие. Сравнивая (7) с выражением критического параметра  $\delta_*$  стационарной теории (24), получим

$$\alpha = V\lambda/R^2S \cdot \sqrt{2\delta_* e}.$$

При данной геометрической форме отношение  $V/S$  пропорционально линейному размеру. Поэтому формула (26) отвечает для геометрически подобных систем постоянному значению критерия Нуссельта, которое выразим через  $d = 2R$

$$Nu = \alpha d/\lambda = 2\sqrt{2\delta_* e} V/SR.$$

Найденные по этой формуле значения эффективного критерия Нуссельта для бесконечного плоского слоя, бесконечного цилиндра и сферы соответственно равны 4,81; 5,3; 5,78. В теории воспламенения химически активного вещества соответствующие значения критерия Нуссельта равны 4,8; 5,4; 5,9 [2].

### Поджигание горячей поверхностью

В газе с высокой неравновесной колебательной температурой может произойти явление типа «поджигания» в химически активных системах. Это поджигание может инициироваться либо горячей стенкой (разогретый электрод и т. п.), либо другим источником энергии (искра, дуга, лазерный разряд и т. п.).

Процесс поджигания происходит в тонком слое вблизи горячей поверхности, где скорость релаксации колебательной энергии высока. По мере удаления от поверхности температура газа уменьшается и скорость релаксации резко падает. При анализе условий поджигания удобно отдельно рассмотреть процессы в пристеночном слое, который в данном случае можно назвать релаксационным пограничным слоем.

Распределение поступательной температуры и колебательной энергии в пограничном слое описывается уравнениями (19), (20) с граничными условиями

$$\begin{aligned} T - T_0 = 0, & \quad \varepsilon = 0 & \quad \text{при } x = 0, \\ d(T - T_0)/dx = [d(T - T_0)/dx]_{\infty}, & \quad d\varepsilon/dx = (d\varepsilon/dx)_{\infty} & \quad \text{при } x \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

В области пограничного слоя можно считать  $q = 0$ , так как основная часть возбужденных молекул подводится в пограничный слой за счет диффузии из объема. После несложных преобразований система уравнений (19), (20) сводится к одному уравнению, выраженному в безраз-

мерном виде, с граничными условиями  $\eta=0 \theta=0, \eta=\infty d\theta/d\eta = (d\theta/d\eta)_\infty$ :

$$d^2\theta/d\eta^2 + \{\eta (de/d\eta)_\infty - [\theta - (d\theta/d\eta)_\infty \eta]\} e^\theta = 0. \quad (28)$$

Здесь использованы следующие безразмерные обозначения:  $\theta = \frac{(T-T_0)B}{3T_0^{4/3}}$  — температура ( $T_0$  — температура стенки),  $e = \frac{\epsilon B}{3cT_0^{4/3}}$  — неравновесная колебательная энергия газа,  $\eta = x/X$  — координата

$$\left( X = \sqrt{\frac{\lambda \tau_p^0}{c\rho}} \right), \left( \frac{d\theta}{d\eta} \right)_\infty = \frac{BX}{3T_0^{4/3}} \left( \frac{d(T-T_0)}{dx} \right)_\infty, \left( \frac{de}{d\eta} \right)_\infty = \frac{BX}{3cT_0^{4/3}} \left( \frac{d\epsilon}{dx} \right)_\infty -$$

градиенты температуры и колебательной энергии вдали от поджигающей поверхности (на границе между пограничным релаксационным слоем и остальной частью релаксирующего газа). Естественный масштаб длины в рассматриваемой задаче — величина  $X$ , представляющая собой характерную ширину релаксационного пограничного слоя.

Уравнение (28) решается в виде

$$\theta[\eta, (d\theta/d\eta)_\infty, (de/d\eta)_\infty] = 0$$

и зависит от двух параметров, поэтому условие поджигания, определяемое границей существования решения стационарного уравнения, запишется следующим образом:

$$\left( \frac{d\theta}{d\eta} \right)_\infty^* = f \left[ \left( \frac{de}{d\eta} \right)_\infty \right]. \quad (29)$$

Условие поджигания удобнее найти из анализа преобразованного уравнения (28)

$$d^2\theta/d\xi^2 + (\xi - \theta/\Phi) e^\theta = 0 \quad (30)$$

с граничными условиями  $\theta=0$  при  $\xi=0, d\theta/d\xi = \varphi_\infty$  при  $\xi=\infty$ , где  $\xi = \eta [(d\theta/d\eta)_\infty + (de/d\eta)_\infty]^{1/2}$  — новая безразмерная координата,  $\Phi = \varphi_\infty + \psi_\infty, \psi_\infty = (de/d\xi)_\infty$ .

Для нахождения условия зажигания  $\varphi_\infty^* = f(\psi_\infty)$  зададим в точке  $\xi=0$  некоторое значение температурного градиента  $\varphi_0 = (d\theta/d\xi)|_{\xi=0}$  при выбранном  $\Phi$  и, используя граничное условие  $\theta=0$  при  $\xi=0$ , проинтегрируем численно уравнение (30). Определим величину температурного градиента на бесконечности  $\varphi_\infty$ . Повторяя эти вычисления, найдем зависимость  $\varphi_\infty = f(\varphi_0)$ . Функция  $f$  имеет минимум. Как показывает анализ, это минимальное значение  $f$  и определяет предельный градиент  $\varphi_\infty^*$  (условие зажигания), причем соответствующее значение  $\psi_\infty = \Phi - \varphi_\infty^*$ . Если  $|\varphi| > |\varphi_\infty^*|$ , то решения (30) не существует. Найденное решение имеет смысл только при  $\varphi_\infty^* \leq \psi_\infty$ . При  $\psi_\infty \gg \varphi_\infty^*$  значения  $\varphi_\infty^*$  и  $\varphi_0^*$  асимптотически стремятся к предельным:  $\varphi_\infty^* = 1,6$  и  $\varphi_0^* = 0,7$ .

Переходя к переменным уравнения (28), выразим градиенты температуры и колебательной энергии через величины  $\varphi_\infty$  и  $\psi_\infty$ :

$$\left( \frac{d\theta}{d\eta} \right)_\infty = \sqrt{\varphi_\infty^3 (\chi + 1)}, \quad \left( \frac{de}{d\eta} \right)_\infty = \sqrt{\psi_\infty^3 \frac{1+\chi}{\chi}},$$

где

$$\chi = \frac{\psi_\infty}{\varphi_\infty} = \left( \frac{de}{d\eta} \right)_\infty / \left( \frac{d\theta}{d\eta} \right)_\infty.$$

Из решения задачи следует, что при уменьшении потока колебательной энергии в направлении к стенке, пропорционального градиенту  $(de/d\eta)_\infty$ , уменьшается абсолютное значение предельного температурного градиента  $\left( \frac{d\theta}{d\eta} \right)_\infty^*$ , и ширина релаксационного пограничного слоя



растет. Зависимость изменения  $\left(\frac{d\theta}{d\eta}\right)_{\infty}^*$  от  $\left(\frac{de}{d\eta}\right)_{\infty}$  представлена на рис. 5.

Полученный при анализе пограничного слоя (внутренняя задача) критерий зажигания  $\left(\frac{d\theta}{d\eta}\right)_{\infty}^* = f\left[\left(\frac{de}{d\eta}\right)_{\infty}\right]$  может быть использован для нахождения решения стационарных и нестационарных задач поджигания стенкой. Для этого вне релаксационного пограничного слоя решается соответствующая стационарная или нестационарная система уравнений, описывающих распределения температуры и неравновесной колебательной энергии без учета процессов объемной дезактивации энергии, но с учетом накачки. Граничные условия для этой задачи ставятся на стенке, причем не принимается во внимание в первом приближении наличие релаксационного пограничного слоя.

В результате решения внешней задачи находится траектория, по которой движется точка  $((dT/dx)_{x=0}, (d\epsilon/dx)_{x=0})$  при изменении параметров внешней задачи (интенсивность источника внешней накачки, линейные размеры, температура стенки, давление, а также время в случае нестационарной задачи). Соотношение между параметрами внешней задачи, при котором указанная траектория пересекает линию (29), и есть условие «зажигания». Вследствие того, что характерные масштабы внешней задачи намного превосходят масштабы внутренней (пограничный слой), а именно:  $R \gg X$  и  $(T_0 - T_r) \gg \frac{3T_0^{4/3}}{B}$  ( $T_r$  — температура газа вдали от поджигающей стенки), градиенты температуры и колебательной энергии для внешней задачи на стенке можно сравнивать с градиентами для внутренней задачи на бесконечности, т. е. практически на расстоянии  $(2 \div 3) X$  от стенки.

Для применимости данного метода решения задач о зажигании необходимо: 1) выполнение условия (14), 2) толщина пограничного слоя  $X$  должна быть мала по сравнению с характерными линейными размерами задачи, 3) выполнение условия квазистационарности в пограничном релаксационном слое, т. е.

$$\frac{\tau_p^c}{(T - T_0)} \left(\frac{dT}{dt}\right)_{x=0} \ll 1.$$

Если условие квазистационарности пограничного слоя не выполняется, можно вместо (29) использовать более общий критерий

$$\lambda \frac{dT}{dx} \leq \int_0^{\infty} \rho A [\epsilon(x) - \bar{\epsilon}(x)] \left( e^{-B/T(x)^{1/3}} - e^{-B/T_r^{1/3}} \right) dx,$$

где  $\epsilon(x)$ ,  $\bar{\epsilon}(x)$ ,  $T(x)$  — решение внешней задачи. Физический смысл этого критерия заключается в том, что скорость тепловыделения в пограничном релаксационном слое превышает интенсивность теплоотвода. Реальный вклад в интеграл дает только область пограничного релаксационного слоя.

#### Волны колебательно-поступательной дезактивации типа горения и детонации

В газе, обладающем неравновесным запасом колебательной энергии, в принципе возможно развитие процессов, подобных горению и детонации в химически активных системах. Поскольку физика явления такова, что не имеет значения, чем определяется неравновесная энергия (химической или колебательной неравновесностью), расчет скорости горения и детонации колебательно-возбужденного газа можно провести, используя результаты, полученные в теории горения и детонации химически активных систем [2]. Не рассматривая вопросы потери энергии

теплопроводностью и излучением (в ряде случаев они могут быть настолько существенными, что приведут к затуханию горения или детонации), определим скорость горения

$$\omega = \sqrt{\frac{2\kappa}{\theta_{\max}^2 \tau_{\max}}},$$

где  $\bar{\theta}_{\max} = \frac{B}{2T_{\max}^{3/2}}(T_{\max} - T_0)$  — максимальная безразмерная температура пламени;  $\tau_{\max} = \tau_p(T = T_{\max})$  — характерное время релаксации колебательной энергии газа при максимальной температуре газа  $T_{\max}$ .

Для азота с примесью 1% воды, возбуждаемого источником накачки до колебательной температуры  $T_v = 3000$  К, проведен расчет зависимости скорости горения (волны дезактивации), температуры горения  $T_{\max}$  и относительной ширины зоны горения  $H/R$  (где  $H = \omega \cdot \tau_{\max}$ ,  $R$  — предельный радиус трубки, определяемый из критического условия (24)) в функции начальной температуры газа (рис. 6). Из расчета следует, что с увеличением начальной температуры газа от 100 до 800 К скорость горения увеличивается с 10 до 100 см/с. Протяженность зоны горения также увеличивается от  $0,01 R$  до  $0,1 R$ . Режим горения из-за большого времени распространения может не проявляться в адиабатических условиях, однако он возможен в системах со стационарным источником накачки. В этом случае режиму горения должно предшествовать поджигание, теория которого рассмотрена в предыдущем параграфе, а само горение может носить пульсирующий (периодический) характер по схеме: поджигание — горение — остывание (прокачка газа) — накачка — поджигание и т. д. Такой периодический процесс может происходить и при стационарной постоянной интенсивности накачки.

Другим явлением, связанным с быстрым развитием неустойчивости колебательно-возбужденного неравновесного газа, может быть детонация. Она возможна не только в системах со стационарным источником накачки, но и в адиабатических условиях в газе с замороженной колебательной энергией (например, в канале электроразрядного газодинамического лазера), так как время развития детонации мало.

Скорость детонации определяется соотношением, полученным в теории химически активных веществ [3],

$$D = \sqrt{(\gamma^2 - 1)/2 \cdot Q + c_0^2} + \sqrt{(\gamma^2 - 1)/2 \cdot Q},$$

где  $\gamma$  — показатель адиабаты газа при конечной равновесной температуре после прохождения детонации;  $Q$  — тепловой эффект процесса колебательной дезактивации;  $c_0$  — скорость звука в неравновесном газе. Вычисления, проведенные по этой формуле для двухатомного газа, возбужденного до колебательной температуры  $T_v = 3000$  К, дают значение  $D \approx 10^5$  см/с; при  $T_v = 6000$  К  $D \approx 1,5 \cdot 10^5$  см/с.

Если учесть эффекты, связанные с ангармонизмом молекул, то скорости детонации и горения могут быть еще выше, поскольку в условиях сильной неравновесности запас колебательной энергии ангармонического осциллятора может значительно (примерно в 2 раза) превысить запас колебательной энергии гармонического осциллятора при одинаковой температуре первого колебательного уровня.

Поступила в редакцию  
15/VII 1976

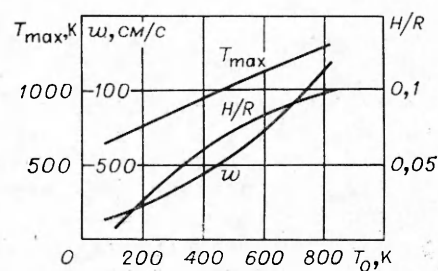


Рис. 6.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Елецкий. Физика плазмы, 1975, 1, 4, 684.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
3. С. W. Rosenberg, K. L. Wray. J. Chem. Phys., 1971, 51, 3, 1406.
4. Я. Б. Зельдович, А. С. Комpaneец. Теория детонации. М., Гостехиздат, 1955.

## К ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ ВЫТЕСНЕНИЯ

А. А. Бутаков, Э. И. Максимов, К. Г. Шкадинский

(Черноголовка)

Вопрос о закономерностях протекания экзотермических реакций в реакторах вытеснения с учетом продольного тепло- и массопереноса рассматривался неоднократно [1—8]. В [1—2] показана возможность существования области неединственности стационарных состояний, в [3—5] исследована устойчивость этих состояний, в [6—8] получены критериальные соотношения для априорной оценки границ областей существования единственности и множественности стационарных состояний. Дополнить и углубить представления о закономерностях протекания экзотермических реакций в реакторах вытеснения можно, рассматривая задачу с позиций теории горения [9].

В данной работе исследуются закономерности протекания экзотермической реакции в адиабатическом реакторе конечной длины с привлечением главным образом результатов работ [10—12], в которых изучались закономерности процессов горения в полубесконечном адиабатическом потоке.

Система уравнений, описывающая процесс, в безразмерных переменных имеет следующий вид:

$$\partial\theta/\partial\tau = 1/Pe \cdot \partial^2\theta/\partial\xi^2 - \partial\theta/\partial\xi + Da/\gamma \cdot (1-\eta)^n \exp[\theta/(1+\beta\theta)], \quad (1)$$

$$\partial\eta/\partial\tau = Le/Pe \cdot \partial^2\eta/\partial\xi^2 - \partial\eta/\partial\xi + Da \cdot (1-\eta)^n \exp[\theta/(1+\beta\theta)]. \quad (2)$$

Граничные условия:

$$\tau > 0, \xi = 0: d\theta/d\xi = Pe\theta, \quad d\eta/d\xi = Pe/Le \eta. \quad (3)$$

$$\tau > 0, \xi = 1: d\theta/d\xi = 0, \quad d\eta/d\xi = 0. \quad (4)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0, \theta = \theta_n, \quad \eta = \eta_n. \quad (5)$$

Здесь  $\theta = \frac{E}{RT_0}(T - T_0)$ ,  $\eta = (c_0 - c)/c_0$ ,  $\tau = u_f t/L$ ,  $\xi = x/L$ ,  $\gamma = \frac{RT_0^2 c_p \rho}{E Q c_0}$ ,

$$\hat{p} = \frac{RT_0}{E}, \quad Da = \frac{L c_0^{n-1} k_0 \exp(-E/RT_0)}{u_f}, \quad Pe = u_f L/a, \quad Le = D/a, \quad \pi = p\mu/\rho_r RT_r,$$

$T_r = T_0 + Q/c_p$ ,  $c$  — концентрация вещества,  $c_0$  — концентрация вещества во впускной трубе при  $x = -\infty$ ,  $c_p$  — теплоемкость,  $E$  — энергия активации,  $k_0$  — предэкспонент,  $n$  — порядок реакции,  $R$  — газовая постоянная,  $Q$  — теплота реакции,  $T$  — температура,  $T_0$  — температура реагента во впускной трубе при  $x = -\infty$ ,  $T_r$  — температура горения,  $u_r$  — скорость распространения пламени,  $u_f$  — скорость потока вещества,  $x$  — координата,  $\lambda$  — теплопроводность,  $\rho$  — плотность,  $L$  — длина реактора,  $D$  — коэффициент диффузии,  $a$  — коэффициент температуропроводности,  $p$  — давление,  $\mu$  — средний молекулярный вес газообразных продуктов,  $\rho_r$  — плотность конденсированного вещества,  $t$  — время,  $\lambda_r$  — коэффициент теплопроводности газа.