

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА
КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ
ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА
В СЛУЧАЕ РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ**

В. Т. Гонтковская
(Москва)

1. В работе [1] изучается тепловой взрыв при протекании разветвленно-цепных реакций. Рассматривается простейшая обобщенная кинетическая схема, которая описывает целый класс химических процессов с двумя активными центрами и гомогенным обрывом цепей.

Численное интегрирование соответствующей этой схеме системы обыкновенных дифференциальных уравнений, задающих изменение концентраций и температуры во времени, показало, что процесс может состоять из одной или двух стадий прогрессирующего самоускорения реакции. Первая стадия — это цепное самовоспламенение. В ходе ее развития не происходит повышения температуры, она не зависит от теплового критерия Семенова χ и определяется лишь параметрами цепной реакции. Вторая стадия — тепловой взрыв. Ее возникновение определяется параметром χ и не зависит от хода развития цепного самовоспламенения.

Этот результат позволил наметить пути общего подхода к изучению теплового взрыва в условиях сложных разветвленно-цепных процессов и побудил автора провести качественное исследование соответствующей системы уравнений.

В настоящей работе исследуется система обыкновенных дифференциальных уравнений, результаты численного решения которой опубликованы в [1]. Доказывается существование решения на всей полуоси $t > 0$; дается математическое обоснование метода квазистационарных концентраций, предложенного Н. Н. Семеновым [2] для рассматриваемого класса реакций с учетом саморазогрева; найдена адиабатическая температура взрыва; показано, что критические условия возникновения теплового взрыва можно определять из упрощенной системы уравнений, полученной из исходной с помощью асимптотики по большим константам.

2. Изучается система дифференциальных уравнений

$$\dot{n}_1 = k_1 n_3 n_4 + 2k_2 n_2 n_1 - k_2 n_1 n_3, \quad (1)$$

$$\dot{n}_2 = k_1 n_3 n_4 + k_2 n_1 n_3 - k_4 n_2 n_4 M - k_5 n_2 n_6 - 2k_6 n_2^2, \quad (2)$$

$$\dot{n}_3 = k_5 n_2 n_6 + k_6 n_2^2 - k_1 n_3 n_4 - k_2 n_1 n_3, \quad (3)$$

$$\dot{n}_4 = k_5 n_2 n_6 - k_1 n_3 n_4 - k_3 n_2 n_4 - k_4 n_2 n_4 M, \quad (4)$$

$$\dot{n}_5 = k_1 n_3 n_4 + k_2 n_1 n_3, \quad (5)$$

$$\dot{n}_6 = k_4 n_2 n_4 M - k_5 n_2 n_6, \quad (6)$$

$$\gamma \dot{\theta} = \mu \left(-k_1 n_3 n_4 + k_2 n_1 n_3 - k_3 n_2 n_4 + \frac{1-\mu}{\mu} k_4 n_2 n_4 M + \right. \\ \left. + \frac{1-\mu}{\mu} k_5 n_2 n_6 + k_6 n_2^2 \right) - \frac{1}{\chi} \theta \quad (7)$$

с начальными условиями

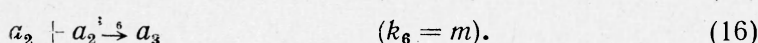
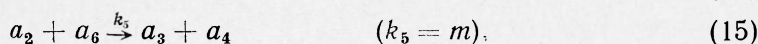
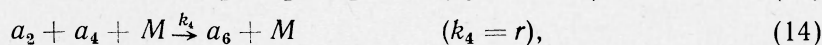
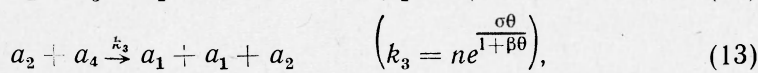
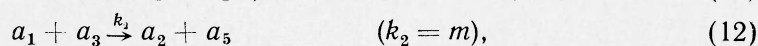
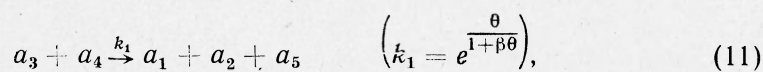
$$\begin{aligned} n_1(0) = n_2(0) = n_5(0) = n_6(0) = \theta(0) = 0; \\ n_3(0) = n_3^0; \quad n_4(0) = n_4^0. \end{aligned} \quad (8)$$

Написанные уравнения связаны балансными соотношениями:

$$n_1 + 2n_4 + n_5 + 2n_6 = 2n_4^0; \quad (9)$$

$$n_2 + 2n_3 + n_5 + n_6 = 2n_3^0. \quad (10)$$

Система (1) — (7) описывает изменение во времени концентраций и температуры при протекании следующих химических реакций



Здесь a_3, a_4 — исходные вещества, a_1, a_2 — активные центры, a_6 — промежуточный малоактивный радикал, a_5 — конечный продукт реакции, M — любая частица. Реакции (11), (13) — эндотермические, остальные — экзотермические.

Все переменные и параметры безразмерные. Значения безразмерных величин те же, что и в работе [1]¹:

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0); \quad n_i = \frac{a_i}{\rho} \quad (i = 1, 2, \dots, 6);$$

$$\tau = k e^{-E/RT_0} \rho t; \quad \kappa = \frac{Q \rho^2 E}{\alpha \frac{S}{V} RT_0} k e^{-E/QT_0};$$

$$\gamma = \frac{C}{Q} \cdot \frac{RT_0^2}{E}; \quad m = e^{E/QT_0}; \quad n = e^{\frac{(1-\sigma)E}{RT_0}};$$

$$r = \frac{k_4^0}{k} e^{E/RT_0}; \quad \beta = \frac{RT_0}{E}.$$

Несмотря на простоту, схеме (11) — (16) присущи все особенности разветвленно-цепных реакций вообще. Поэтому качественное исследование

¹ Чтобы свести к минимуму число безразмерных параметров, были сделаны следующие допущения:

1) $Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_6 = Q_0; Q_4 = Q_5; Q_4 + Q_0 = Q_5 + Q_0 = Q; \mu = Q_0/Q;$

2) $E_1 = E; E_3 = \sigma E; E_2 = E_4 = E_5 = E_6 = 0;$

3) $k_1^0 = k_2^0 = k_3^0 = k_5^0 = k_6^0 = k; k_4 = k_4^0 (k_i^0 — предэкспоненциальные множители кон-$

стант скоростей реакций $k_i = k_i^0 e^{-E_i/RT}$). Эти упрощения не нарушают общее соотношение между константами скоростей и тепловыми эффектами отдельных стадий процесса. Поэтому схема с принятыми значениями параметров качественно правильно отражает картину явления.

системы (1) — (7) позволит не только глубже изучить процесс, но и укажет подход к отысканию условий теплового взрыва при протекании сложных разветвленно-цепных реакций.

3. Покажем, что решение задачи (1) — (8) существует на всей полуоси $t > 0$. С этой целью получим априорные оценки решения для систем кинетических уравнений более общего вида. Рассмотрим схему реакций

$$\sum_{i=1}^L \alpha_{il} a_l \rightarrow \sum_{i=1}^L \beta_{il} a_l \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (17)$$

где α_{il}, β_{il} — стехиометрические коэффициенты.

Будем считать, что скорость i -ой реакции f_i есть функция концентраций n_l веществ a_l ($l=1, 2, \dots, L$) и температуры θ

$$f_i(n_1, n_2, \dots, n_L, \theta) = k_i^0 e^{\frac{\sigma_i \theta}{1 + \beta \theta}} n_1^{\alpha_1^i} n_2^{\alpha_2^i} \dots n_L^{\alpha_L^i}. \quad (18)$$

Система уравнений химической кинетики, соответствующая схеме реакций (17), и уравнение теплового баланса реагирующей системы запишутся в виде:

$$\dot{n}_l = \sum_{i=1}^N \gamma_{il} f_i(n_1, n_2, \dots, n_L, \theta), \quad (19)$$

$$\gamma \dot{\theta} = \sum_{i=1}^N q_i f_i(n_1, n_2, \dots, n_L, \theta) - \frac{1}{\alpha} \theta, \quad (20)$$

$$n_l(0) = n_l^0, \quad \theta(0) = 0 \quad (l = 1, 2, \dots, L), \quad (21)$$

где $\gamma_{il} = \beta_{il} - \alpha_{il}$, q_i — безразмерные теплоты реакций. Предполагается, что концентрации n_l связаны условиями материального баланса

$$\sum_{l=1}^L \lambda_l^j n_l = B^j \quad (22)$$

(индекс j указывает на то, что балансных соотношений может быть несколько). Легко показать, что во всем интервале существования решения $n_l(t) \geq 0$, если $n_l^0 \geq 0$, $l=1, 2, \dots, L$, [3, 4].

Из балансных соотношений (22) следует, что

$$n_l(t) \leq B \quad (l=1, 2, \dots, L).$$

Введем обозначения

$$Q = \max_i |q_i|, \quad b = \max_i (\alpha_1^i + \alpha_2^i + \dots + \alpha_L^i),$$

$$K = \max_i k_i^0, \quad \sigma = \max_i \sigma_i \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

и учитывая (18), оценим первое слагаемое уравнения (20)

$$\left| \sum_{i=1}^N q_i f_i(n_1, n_2, \dots, n_L, \theta) \right| \leq N Q K B^b e^{\sigma/\beta} = M_1.$$

Следовательно, в точке максимума $\theta \leq \kappa M_1$. С другой стороны $\theta > -\frac{1}{\beta}$. Действительно, пусть функция θ убывает и в некоторый момент t_1 станет равной $-\frac{1}{\beta}$. Поскольку для эндотермических реакций $\sigma_i \neq 0$, константы скоростей этих реакций обратятся в нуль¹. Следовательно, $\dot{\theta}(t_1) > 0$, т. е. в следующий момент θ будет больше $-\frac{1}{\beta}$. Получим оценку

$$0 \leq n_i(t) \leq B, \\ -\frac{1}{\beta} < \theta(t) \leq \kappa M_1.$$

Наличие априорной оценки достаточно для существования решения. Имеет место теорема существования.

Теорема. Если функции n_i удовлетворяют условиям материального баланса и $n_i^0 \geq 0$, то решение задачи (19)–(21) существует на полуоси $t > 0$.

4. Системе реакций (11)–(16), как и всякой кинетической системе, присуща следующая особенность. Константы скоростей реакций, в которых участвуют химически активные частицы, на много порядков превышают остальные константы скоростей. Это позволяет свести систему (1)–(7) к системе уравнений с малыми параметрами при производных. Сделаем замену переменных:

$$u_1 = mn_1, \quad u_2 = \sqrt{m}n_2, \quad u_3 = n_3, \quad u_4 = n_4, \\ u_5 = n_5, \quad u_6 = mn_6, \quad \theta = \theta.$$

Введем обозначения

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{\sqrt{m}}, \quad \varepsilon_2 = \frac{1}{m}$$

и перепишем систему (1)–(7) в новых переменных

$$\dot{u}_3 = \varepsilon_1 u_2 u_6 + u_2^2 - k_1 u_3 u_4 - u_1 u_3, \quad (23)$$

$$\dot{u}_4 = \varepsilon_1 u_2 u_6 - k_1 u_3 u_4 - k_3 \varepsilon_1 u_2 u_4 - k_4 \varepsilon_1 u_2 u_4 M, \quad (24)$$

$$\dot{u}_5 = k_1 u_3 u_4 + u_1 u_3, \quad (25)$$

$$\varepsilon_1 \dot{u}_2 = k_1 u_3 u_4 + u_1 u_3 - k_4 \varepsilon_1 u_2 u_4 M - \varepsilon_1 n_2 u_6 - 2u_2^2, \quad (26)$$

$$\varepsilon_2 \dot{u}_1 = k_1 u_3 u_4 + 2k_3 \varepsilon_1 u_2 u_4 - u_1 u_3, \quad (27)$$

$$\varepsilon_2 \dot{u}_6 = k_4 \varepsilon_1 u_2 u_4 M - \varepsilon_1 u_2 u_6, \quad (28)$$

$$\gamma \dot{\theta} = \mu \left(-k_1 u_3 u_4 + u_1 u_3 - k_3 \varepsilon_1 u_2 u_4 + \frac{1-\mu}{\mu} k_4 \varepsilon_1 u_2 u_4 M + \right. \\ \left. + \frac{1-\mu}{\mu} \varepsilon_1 u_2 u_6 + u_2^2 \right) - \frac{1}{\kappa} \theta. \quad (29)$$

В системе (23)–(29) можно перейти к пределу при $\varepsilon_i \rightarrow 0$ ($i=1, 2$), так как для нее выполнены все условия теоремы А. Н. Тихонова [5] об уравнениях с малыми параметрами при производных. Полученная при

¹ Эндотермические реакции не могут протекать с нулевой энергией активации.

этом укороченная или вырожденная система имеет вид:

$$n_3 = -n_3^2 (k_1 + k_3 \cdot \varphi(\theta)), \quad (30)$$

$$\gamma \dot{\theta} = \mu n_3^2 \left[k_1 + \left(2k_3 + \frac{2 - 3\mu}{\mu} k_4 M \right) \varphi(\theta) \right] - \frac{1}{\alpha} \theta, \quad (31)$$

$$n_1 = \frac{1}{m} n_3 (k_1 + k_3 \varphi(\theta)),$$

$$n_2 = n_3 \cdot \varphi(\theta),$$

$$n_4 = n_3 + n_4^0 - n_3^0, \quad (32)$$

$$n_5 = 2(n_3^0 - n_3),$$

$$n_6 = \frac{k_4}{m} n_3,$$

$$n_3(0) = n_3^0, \quad \theta(0) = 0. \quad (33)$$

Здесь $\varphi(\theta) = \frac{k_3 - k_4 M + \sqrt{(k_3 - k_4 M)^2 + 4mk_1}}{2m}$

5. Проверим выполнение условий теоремы А. Н. Тихонова для (23)–(29). Прежде чем сформулировать теорему, запишем систему уравнений химической кинетики в общем виде

$$\begin{aligned} \dot{u} &= f(u, v_1, v_2, \dots, v_L), \\ \varepsilon_i \dot{v}_i &= F_i(u, v_1, v_2, \dots, v_L), \\ u(0) &= u^0, \quad v_i(0) = v_i^0, \\ (i &= 1, 2, \dots, L), \end{aligned} \quad (34)$$

где u, f, N, v_i, F_i, N_i — мерные векторы. Системе (34) соответствует укороченная или вырожденная система

$$\begin{aligned} \dot{u} &= f(u, v_1, v_2, \dots, v_L), \\ F_i(u, v_1, v_2, \dots, v_L) &= 0 \quad (i=1, 2, \dots, L), \\ u(0) &= u^0. \end{aligned} \quad (35)$$

Будем предполагать, что f и F_i непрерывно дифференцируемы. А. Н. Тихоновым [5] доказано, что для $t > 0$ решение задачи (34) при $\varepsilon_i \rightarrow 0$ равномерно по t сходится к функциям $u(t), v_i(t)$ ($i=1, 2, \dots, L$), определяемым укороченной системой уравнений (35), если выполнены следующие условия: 1) уравнения $F_i=0$ ($i=1, 2, \dots, L$) разрешимы и 2) решения $v_i = \varphi_i(u)$ являются асимптотически устойчивыми изолированными особыми точками уравнений пограничного слоя.

Предполагается, что все параметры одновременно стремятся к нулю и притом так, что $\varepsilon_{i+1}/\varepsilon_i \rightarrow 0$. Вырожденная система 1-го порядка имеет вид:

$$\begin{aligned} \dot{u} &= f(u, v_1, v_2, \dots, v_L), \\ \varepsilon_i \dot{v}_i &= F_i(u, v_1, v_2, \dots, v_L), \\ F_L &= 0, \\ u(0) &= u^0, \quad v_i(0) = v_i^0 \quad (i=1, 2, \dots, L-1). \end{aligned}$$

Уравнением пограничного слоя 1-го порядка будем называть

$$\frac{dv_L}{d\tau} = F_L(u, v_1, v_2, \dots, v_L),$$

где $u, v_1, v_2, \dots, v_{L-1}$ — параметры.

Будем называть систему двукратно вырожденной, если она является однократно вырожденной системой для вырожденной системы 1-го порядка. Аналогично определяется понятие пограничного слоя 2-го порядка, а также вырожденные образы k -го порядка. Проверка асимптотической устойчивости особой точки уравнений пограничного слоя для кинетических систем задача нетривиальная. Но в нашем случае она проводится очень просто.

Рассмотрим вырождение 1-го порядка, положив $\varepsilon_2 = 0$. Система уравнений 1-го порядка

$$\frac{du_1}{d\tau} = k_1 u_3 u_4 + 2k_3 \varepsilon_1 u_2 u_4 - u_1 u_3,$$

$$\frac{du_6}{d\tau} = k_4 \varepsilon_1 u_2 u_4 M - \varepsilon_1 u_2 u_6$$

(здесь u_2, u_3, u_4, θ являются параметрами) имеет решение

$$u_1 = \frac{k_1 u_3 u_4 + 2k_3 \varepsilon_1 u_2 u_4}{u_3} (1 - e^{-u_3 \tau}) + u_1^0 e^{-u_3 \tau},$$

$$u_6 = k_4 u_4 M (1 - e^{-\varepsilon_1 u_2 \tau}) + u_6^0 e^{-\varepsilon_1 u_2 \tau},$$

которое асимптотически устойчиво и начальные значения входят в область влияния корней вырожденной системы, т. е.

$$u_1 = \frac{k_1 u_3^0 u_4^0 + 2k_3 \varepsilon_1 u_2^0 u_4^0}{u_3^0} (1 - e^{-u_3^0 \tau}) + u_1^0 e^{-u_3^0 \tau},$$

$$u_6 = k_4 u_4^0 M (1 - e^{-\varepsilon_1 u_2^0 \tau}) + u_6^0 e^{-\varepsilon_1 u_2^0 \tau}$$

при $\tau \rightarrow \infty$ стремятся к

$$u_1 = \frac{k_1 u_3^0 u_4^0 + 2k_3 \varepsilon_1 u_2^0 u_4^0}{u_3^0},$$

$$u_6 = k_4 u_4^0 M.$$

Рассмотрим теперь вырожденную систему 2-го порядка (30) — (33). Уравнение пограничного слоя 2-го порядка:

$$\frac{du_2}{d\tau} = \sqrt{m} u_3 \varphi(\theta) - u_2.$$

Его решение

$$u_2 = \sqrt{m} u_3 \varphi(\theta) (1 - e^{-\tau})$$

также асимптотически устойчиво и его начальные значения входят в область влияния корня

$$u_2 = \sqrt{m} u_3 \varphi(\theta).$$

Таким образом, решение исходной системы (23) — (29) равномерно сходится к решению вполне вырожденной системы (30) — (33).

6. Предельный переход позволил свести к одному макрокинетическому уравнению (30). Система (1) — (6)

(30)—(33) значительно проще исходной. Она позволяет сделать некоторые оценки и выводы, не производя численного интегрирования. Например, оценить максимум температуры. Уравнения (30), (31) сводятся к

$$\gamma \frac{d\theta}{dn_3} = - \frac{\mu n_3^2 \left[k_1 + \left(2k_3 + \frac{2-3\mu}{\mu} k_4 M \right) \varphi(\theta) \right] - \frac{1}{\alpha} \theta}{n_3^2 [k_1 + k_3 \varphi(\theta)]},$$

$$\theta(n_3^0) = 0.$$

В адиабатическом случае

$$\gamma \frac{d\theta}{dn_3} = - \mu \frac{k_1 + \left(2k_3 + \frac{2-3\mu}{\mu} k_4 M \right) \varphi(\theta)}{k_1 + k_3 \varphi(\theta)},$$

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} \frac{d\theta}{dn_3} = - \frac{2\mu}{\gamma}.$$

Отсюда

$$\max \theta = \frac{2\mu}{\gamma} n_3^0 + \theta_0.$$

При наличии теплоотвода

$$\max \theta < \theta_0 + \frac{2\mu}{\gamma} n_3^0$$

или в размерном виде

$$T < \frac{2Q_0}{c\rho} a_3^0 + T_0.$$

Установив возможность предельного перехода от решения полной системы (1)—(8) к решению вырожденной системы (30)—(33), естественно поставить вопрос об исследовании степени близости вырожденного решения к точному при заданных значениях параметров ϵ . Чтобы получить ответ на этот вопрос, мы провели сравнение численного решения системы (30)—(33) с решением исходной системы. Анализ полученных результатов показывает, что вырожденная система позволяет получить критические условия ($\chi_{кр}$) теплового воспламенения, исследовать зависимость критических условий от параметров, получить максимальные значения температуры и концентраций при различных значениях χ . Однако переход к пределу сразу по всем ϵ , не дает возможности проследить картину развития цепного взрыва.

7. Изложенное выше приводит к следующему выводу. Асимптотика по большим константам позволяет из множества кинетических уравнений выделить макрокинетические для исходных и конечных веществ, исключив из рассмотрения уравнения для промежуточных продуктов.

При определении критических условий теплового взрыва в случае сложных разветвленно-цепных реакций достаточно исследовать полученную таким образом вырожденную систему.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить А. Г. Мержанова за ценные советы и постоянное внимание к работе, а также В. В. Азатьяна за полезное обсуждение работы.

Поступила в редакцию
28/X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Азатын, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 2.
2. Н. Н. Семенов. ЖФХ, 1943, 17, 187.
3. А. И. Вольперт. Математический сборник, т. 88, № 3, 1972, стр. 578.
4. В. М. Васильев, А. И. Вольперт, С. И. Худяев. Ж. выч. мат. и мат. физ., 1973, 13, 3, 683.
5. А. Н. Тихонов. Математический сборник, т. 31 (73), № 3, 1952, стр. 575.

УДК 536.46

ИЗЛУЧЕНИЕ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ РАСПАДА АЦЕТИЛЕНА

*Э. А. Грановский, В. Г. Кнорре, П. А. Теснер,
Б. Г. Пискунов
(Северодонецк)*

Пламя ацетилена отличается большими радиационными потерями, обусловленными наличием в продуктах сгорания частиц дисперсного углерода. Отсюда следует важность учета этих потерь для понимания процесса. Величина тепловых потерь излучением непосредственно связана с температурой горения и скоростью распространения пламени. Температура горения ацетилена была измерена в работах [1, 2]. В первой из них измерялась яркостная температура фронта горения, а во второй рассчитывалась температура по кинограммам распространения сферического пламени. Настоящая работа имела целью прямое измерение температуры горения и расчет тепловых потерь излучением.

Для получения стационарного пламени распада ацетилена использовалась методика бомбы постоянного давления, аналогичная описанной в работах [1, 3]. Постоянство давления обеспечивалось наличием буферной емкости большого объема, соединенной с реакционной трубой. Опыты проводились при вертикальном расположении трубы с поджиганием у верхнего открытого конца. Для поджигания использовалась хромелевая проволока диаметром 0,4 мм. У открытого конца трубы, соединенной с буферной емкостью, устанавливалась стабилизирующая диафрагма, которая позволила растянуть участок стационарного распространения пламени [4]. В соответствии с теорией [5], при распространении пламени сверху вниз, фронт пламени, неискаженный конвекцией, некоторое время оставался плоским и стационарным, что получило свое экспериментальное подтверждение в работе [6].

Скорость пламени измерялась с помощью трех фотоспротивлений ФСК-1, установленных на расстоянии 10 см друг от друга по образующей трубы. Время прохождения пламенем базового расстояния измерялось с помощью частотомеров Ф-571, а температура пламени — вольфрам-рениевыми термопарами ВР 5/20, изготовленными из проволоки диаметром 100, 50 и 25 мк и помещенными в трубе на пути движения фронта пламени. Термопара вводилась через тонкие керамические трубки перпендикулярно образующей таким образом, чтобы спай находился в центре реакционной трубы. Действительное выходное напряжение калибратора осциллографа определялось при помощи образцового вольтметра, а э. д. с. термопары — катодным осциллографом. Определение температуры до 2000°С производилось по усредненной калибровке, для