

Как следует из формулы (3), вид поверхности температур квазистационарных режимов превращения  $\Theta_{qs}$ , а вместе с ней и возможные критические явления определяются только параметром  $\varepsilon$  или в общем случае — числом экзо- и эндотермических реакций и их относительными энергиями активации и не зависят от схемы превращения. Маршруты же реакций и их кинетики определяют, какие из возможных критических явлений и в каком сочетании могут встречаться в данной области параметров.

Поступила в редакцию 11/1 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. ФГВ, 1977, 13, 1, 48.
2. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. Докл. АН СССР, 1975, 246, 1, 116.
3. В. Г. Абрамов, Н. И. Ваганова. ФГВ, 1978, 14, 5, 35.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопроводность в химической кинетике. М.: Наука, 1967.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В СИСТЕМАХ С ДВУМЯ КОНКУРИРУЮЩИМИ ЭКЗО- И ЭНДОТЕРМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ. II. РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

*М. Б. Боровиков, У. И. Гольдшлегер, И. А. Буровой  
(Москва)*

Анализ неизотермического превращения в закрытой системе с двумя конкурирующими экзо- и эндотермическими реакциями привел к выделению областей параметров с качественно различными режимами превращения (режимы погасания, воспламенения и т. д. [1]). Однако более интересно и широко распространено протекание процессов в реакторах непрерывного действия с постоянным обменом веществом и теплом со средой. В данной работе анализируются изменения режимов, полученных в [1], а также появление новых в приближении интенсивного тепло- и массообмена внутри реактора (реактор идеального смешения).

Уравнения динамики реактора по аналогии с уравнениями теории теплового взрыва можно представить в виде [2] (обозначения те же, что и в [1])

$$\begin{aligned} \gamma \frac{d\Theta}{d\tau} &= \exp\left(\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right) \varphi_1(\eta) - \frac{1}{\mu_0} \exp\left(\frac{\varepsilon\Theta}{1+\beta\Theta}\right) \varphi_2(\eta) - \frac{\Theta}{Se_0} = H(\Theta, \eta), \\ \frac{d\eta}{d\tau} &= \exp\left(\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right) \varphi_1(\eta) + k \exp\left(\frac{\varepsilon\Theta}{1+\beta\Theta}\right) \varphi_2(\eta) - \frac{\eta}{Da} = G(\Theta, \eta). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $Se_0 = VQ_1E_1k_1^0 \exp(-E_1/RT_*) / (\rho cW + \alpha S) RT_*^2$  соответствует критерию Семенова  $\kappa$  закрытой системы;  $Da = Vk_1^0 \exp(-E_1/RT_0) / W$  — критерий Дамкеллера, являющийся характерным временем пребывания вещества в реакторе. В качестве масштабной, как и в [2], выбрана температура реактора в отсутствие тепловыделений реакций

$$T_* = (\rho cW T_i + \alpha S T_0) / (\rho cW + \alpha S),$$

где  $T_i$ ,  $T_0$  — температуры вещества на входе в реактор и окружающей среды;  $\rho$ ,  $c$  — плотность и средняя теплоемкость вещества;  $W$  — объемный расход вещества.

Как и в случае закрытой системы, отправным пунктом анализа будет квазистационарное приближение (асимптотика по малому параметру  $\gamma$ ). Температура квазистационарного превращения  $\Theta_{qs}$  в реакторе определяется по формуле (3) из [1]. При этом движение по плоскости  $\kappa$ ,  $\mu$  осуществляется вдоль кривой  $\kappa(\mu)$ . В силу параметрического задания  $\kappa(\mu)$  положение ее, как и для закрытой системы, определяется только

исходными значениями  $Se_0$ ,  $\mu_0$  и кинетикой реакций и не зависит от прочих параметров системы. Поэтому при данных  $Se_0$ ,  $\mu_0$  возможные высокотемпературные и низкотемпературные квазистационарные стадии превращения будут теми же, что и для закрытой системы. Однако постоянный обмен реактора со средой приводит к тому, что квазистационарное превращение может идти как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения степени превращения исходного реагента. Направленные движения вдоль  $\kappa(\mu)$  определяется знаком  $G$  (см. (1)). Для квазистационарных стадий имеем

$$\text{sign}[G(\kappa, \mu)] = \text{sign}[R(\kappa, \mu) - d(\eta)], \quad (2)$$

где

$$R(\kappa, \mu) = \exp \Theta_{qs} + \exp \varepsilon \Theta_{qs} / q \mu, \\ d(\eta) = \eta / Da \varphi_1(\eta), \quad q = Q_2 / Q_1.$$

Здесь  $d(\eta)$  — скорость подвода исходного реагента, зависящая от степени превращения в реакторе;  $R(\kappa, \mu)$  — суммарная скорость реакций, определяемая только положением на поверхности  $\Theta_{qs}$ . Видно, что если на устойчивом листе  $\Theta_{qs}$  выполняется равенство

$$d(\eta_s) = R(\kappa_s, \mu_s), \quad (3)$$

то происходит стабилизация соответствующей квазистационарной стадии при  $\eta_s$ ,  $\kappa_s$ ,  $\mu_s$ . В случае выполнения (3) только на неустойчивом листе  $\Theta_{qs}$  при  $\gamma \rightarrow 0$  реактор переходит в автоколебательный режим. Отсутствие стационарных решений (3) соответствует взрывным превращениям.

Рассмотрим отличие режимов превращения в реакторе идеального смешения по сравнению с закрытой системой в простейшем случае степенных кинетик

$$\varphi_1(\eta) = (1 - \eta)^m, \quad \varphi_2(\eta) = (1 - \eta)^n.$$

В областях параметров, отвечающих режиму воспламенения, переход к открытой системе приводит к возможной стабилизации ВКС или НКС, полученных в [1]. Режим погасания ( $\varepsilon > 1$ ,  $\varepsilon^2 > n/m$ , область  $\Gamma_1'CD_1\Gamma_1$  при  $n/m > \varepsilon$  и  $\Gamma_1'CF$  при  $\varepsilon > n/m$ , рис. 1) претерпевает более сложное изменение. Рассмотрим его подробнее.

Характерен для режимов погасания переход из ВКР в НКР при глубинах превращения, слабо зависящих от  $\gamma$ . При переходе к открытой системе возможны как стабилизация одной из стадий ВКС или НКС, так и переход в автоколебательный режим. Анализ изменения  $R(\kappa, \mu)$  вдоль кривой  $\kappa(\mu)$  (см. рис. 2) показывает, что необходимым и достаточным условием возникновения автоколебаний в реакторе для некоторого интервала значений  $(Se_0, \mu_0)$  вдоль  $\kappa(\mu)$  является выполнение неравенств

$$d_n > R_n, \quad d_b < R_b. \quad (4)$$

Здесь  $n$ ,  $b$  — значения соответствующих параметров в точках пересечения  $\kappa(\mu)$  с  $CF$  и  $CF'$  (рис. 1, 2). При невыполнении одного из неравенств (4) имеем установление высокотемпературного или низкотемпературного стационарного режима. Анализ (4) показывает, что для существования автоколебаний в реакторе при данных параметрах (начальные значения  $(Se_0, \mu_0)$ ) необходимо, чтобы время пребывания вещества в реакторе ( $Da$ ) было больше некоторого критического значения  $Da_B^+$ . В случае степенных кинетик из системы (4) и формулы (4) из [1] получим уравнения для определения  $Da^+(Se_0, \mu_0)$ :

$$Da^+ = \eta / \{ \varphi_1(\eta) [R_b \varphi_1(\eta) - (1 - \eta) R_n] \}, \\ \eta = [R_b \varphi_1(\eta) - R_n] / [R_b \varphi_1(\eta) - (1 - \eta) R_n], \\ \tilde{\kappa}_b = \tilde{\kappa}_n \varphi_1(\eta), \\ \tilde{\mu}_b = \tilde{\mu}_n \varphi_1(\eta) / \varphi_2(\eta). \quad (5)$$

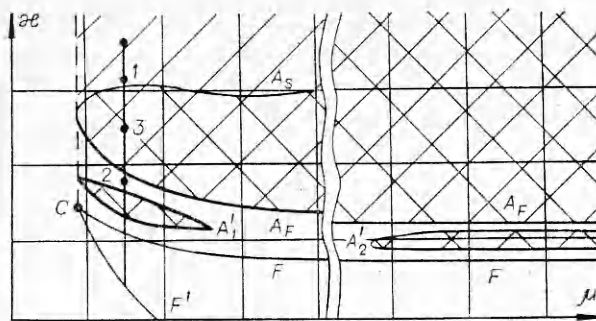


Рис. 1. Границы областей с качественно различными режимами превращения (результаты численного решения (6) для  $(\varepsilon > n)/(m > 1)$ ). Одинарной штриховкой выделены области ВСР, двойной — области автоколебательных режимов,  $\varepsilon = 2.0, m = 1, n = 1, q = 1$ .

$$A_S, A_F - Da = 5,0 \cdot 10^{-2};$$

$$A'_1, A'_2 - Da = 2,7 \cdot 10^{-2}.$$

Рис. 2. Изменение суммарной скорости реакции  $R(x, \mu)$  и скорости подвода исходного реагента  $d(\eta)$  вдоль траектории превращения системы  $x(\mu)$  для  $(\varepsilon > n)/(m > 1)$  (интервал 1—2 — область автоколебаний системы).

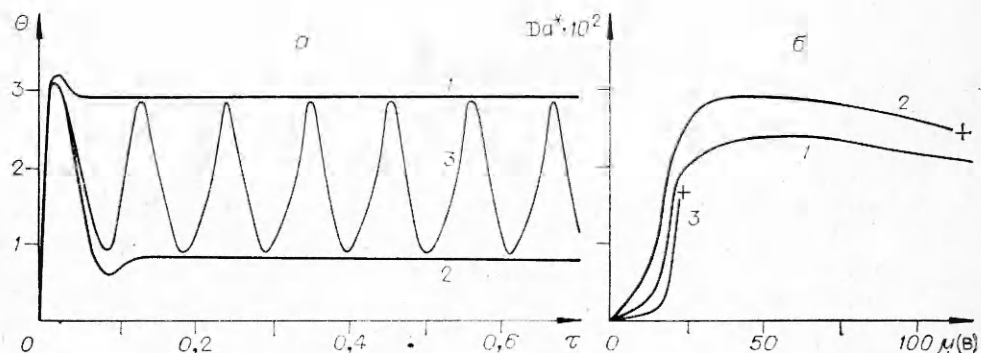
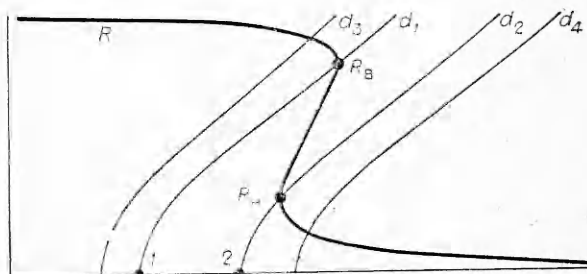


Рис. 3. Результаты численного счета кинетических кривых (а) и критического значения  $Da^+$  (б) (кинетиические кривые рассчитаны при значениях параметров, соответствующих точкам 1—3 на рис. 1).

а)  $m=1, n=1, \varepsilon=2, \mu=30, q=1, Da=5,0 \cdot 10^{-2}$ ;  $x$ : 1—0,65, 2—0,47, 3—0,55. б) 1— $\varepsilon=1,8, m=1, n=2$ , 2— $\varepsilon=1,8, m=1, n=1$ , 3— $\varepsilon=2,0, m=1, n=3$ .

Здесь  $\tilde{x}, \mu$  — положение границ  $CF, CF'$ . Можно показать, что уравнения (5) всегда имеют решение в области существования режимов погасания для закрытой системы. Сравнение значений  $Da^+$ , полученных численным решением (5), с  $Da'$  исходной системы (1) показывает, что величина  $Da^+$  имеет смысл нижней оценки  $Da'$ , причем при  $\gamma \rightarrow 0$   $Da' \rightarrow Da^+$ .

Результаты численного решения (5) представлены на рис. 3, б. Видно, что для  $\varepsilon > n/m$   $Da^+$  имеет максимум, и  $Da^+ \rightarrow 0$  при  $\mu \rightarrow \mu_c$  либо  $\mu \rightarrow \infty$ . Стремление  $Da^+$  к нулю при  $\mu \rightarrow \infty$  соответствует переходу к реактору с одной экзотермической реакцией. Так как при  $\beta = 0$  не существует высокотемпературного стационарного решения, то для любого времени нахождения вещества в реакторе  $Da$  существует значение  $Se$ , при котором реализуются тривиальные релаксационные колебания. Если точка «в» стремится к  $C$  (см. рис. 1) и исчезают различия между НКР и ВКР, то  $Da^+ \rightarrow 0$ .

Для  $\varepsilon^2 > n/m > \varepsilon$  режим погасания закрытой системы реализуется в ограниченной области (см. [1], рис. 2). Поэтому  $Da^+$  имеет точку окончания (кривые 2, 3 на рис. 3, б), соответствующую пересечению  $\{Se_0, \mu_0\}$  границы режимов. В зависимости от соотношений  $\varepsilon$  и  $n/m$   $Da^+$  может либо иметь максимум (кривая 2 на рис. 3, б), либо монотонно возрастать (кривая 3 на рис. 3, б).

Разбиение плоскости параметров  $Se_0, \mu_0$  зависит от соотношения  $Da$  и  $Da^+$ . Для  $\kappa(\mu)$ , где  $Da > Da^+$ , существует интервал значений параметров (см. рис. 2, 1, 2), при которых реализуется автоколебательный режим превращения (кривая 3 на рис. 3, а). Из (3) для границ  $A_s, A_F$  области автоколебательных режимов получим (см. рис. 1)

$$\begin{aligned} \eta_s/Da \varphi_1(\eta_s) &= R_v, \quad \eta_F/Da \varphi_1(\eta_F) = R_n, \\ \kappa_s &= \tilde{\kappa}_v/\varphi_1(\eta_s), \quad \kappa_F = \tilde{\kappa}_n/\varphi_1(\eta_F), \\ \mu_s &= \tilde{\mu}_v\varphi_2(\eta_s)/\varphi_1(\eta_s), \quad \mu_F = \tilde{\mu}_n\varphi_2(\eta_F)/\varphi_1(\eta_F). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь кривые  $\{\kappa_s, \mu_s\}, \kappa_F$  соответствуют верхней и нижней границам  $A_s, A_F$ . Выше границы  $A_s$  (см. рис. 1) система переходит в ВСП (кривая 1 на рис. 3, а), ниже  $A_F$  — в НСП (кривая 2 на рис. 3, а). В зависимости от соотношений  $Da$  и  $(Da^+)_{\max}$  область автоколебательных режимов может состоять либо из одной зоны при  $Da > (Da^+)_{\max}$  ( $A_s, A_F$  на рис. 1), либо из двух зон при  $Da < (Da^+)_{\max}$  — ( $A'_1, A'_2$  на рис. 1). Рис. 1 и 3 иллюстрируют численное совпадение границ, определяемых из (6) и непосредственным интегрированием системы (1).

Поступила в редакцию 11/1 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Боровиков, У. И. Гольдшлегер, И. А. Буровой. ФГВ, 1984, 20, 1.
2. В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. ТОХТ, 1975, 9, 6, 867.

### ГАЗОДИНАМИКА ГОРЕНИЯ ГАЗОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ В ПОЛУЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ ПРИ СБРОСЕ ДАВЛЕНИЯ В НЕЗАГАЗОВАННЫЙ СМЕЖНЫЙ ОБЪЕМ

*Н. А. Стрельчук, А. В. Мишуев, А. Г. Никитин,  
Н. В. Орахелашвили  
(Москва)*

Известно, что при разделении замкнутого или полузамкнутого объема на два отсека перегородкой с отверстием или при соединении двух камер с помощью перепускного канала и поджигании газовой смеси в камере I (при загазованности обеих камер) давление в незагазованной камере II (рис. 1) становится заметно выше, чем в первой [1—4]. Это относится как к замкнутым объемам с одним соединяющим их отверстием, так и к объемам, имеющим еще отверстия, соединяющие их с атмосферой [4].

На практике встречаются случаи, когда второй отсек не загазован. При этом его рекомендуется использовать для разгрузки, т. е. для уменьшения давления в камере I, в том случае, когда отверстия, соединяющие первый отсек с атмосферой, малы для обеспечения безопасной величины давления при взрывном горении в нем смеси. Однако эксперимент показал, что давление в двух отсеках оказывается на порядок выше, чем ожидалось.

Для объяснения этого нетривиального эффекта проведены экспериментальные исследования. Их целью являлось выяснение физической