УДК 536.46

ПРОВЕРКА МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ЗАДАЧЕ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ

Б. В. Новожилов, В. С. Посвянский

(Москва)

В связи с наблюдавшимся на опыте [1] распространением фронта изотермического (холодного) пламени окисления сероуглерода в работе [2] теоретически были найдены скорость и пределы стационарного режима для кинетической схемы, включающей в себя неразветвленную цепную реакцию с положительным взаимодействием цепей. При этом так же, как и в [1], считалось, что концентрации активных центров, ведущих цепь, квазистационарны. В настоящей работе это ограничение снимается. Показано, что при достаточно большой длине цепи скорость распространения холодного пламени и пределы его существования существенно зависят от отношения констант гибели радикала и квадратичного взаимодействия. Исследованы случаи, когда это отношение мало или велико по сравнению с единицей. Обсуждается вопрос о возможности квазистационарного подхода к рассмотренной задаче.

Одна из наиболее простых схем химической реакции, которая приводит к возможности существования холодного пламени может быть представлена в следующем виде [1—3]: (k_i — константа скоростей элементарных стадий реакции)

$$
\begin{array}{ll}
(k_1) & y+B \to z+\xi, \\
(k_2) & z+A \to y+\ldots, \\
(k_3) & \xi+\xi \to y+\ldots, \\
(k_4) & \xi+B \to \text{обрыв}, \\
(k_5) & z+\text{стенка} \to \text{обрыв}, \\
(k_6) & z+B+M \to \text{обрыв в объеме}.
\end{array}
\tag{1}
$$

Здесь A и B — горючее и окислитель соответственно (в [1] использовались очень бедные горючим смеси для того, чтобы избежать сильного нагрева смеси, поэтому $[A] \ll [B] = \text{const}$). Активные центры y и z ведут цепь, причем имеется положительное взаимодействие (квадратичное разветвление) через промежуточный продукт ξ (третья реакция). Реакция зарождения не учитывается, поскольку ищется стационарный режим распространения.

Если ввести коэффициенты диффузии D_A, D_ξ, D_y и D_z веществ, концентрация которых меняется в ходе реакции, то из схемы (1) можно получить систему уравнений, описывающих распространение фронта реакции

$$
\begin{gathered}
D_A \frac{d^2[A]}{dx^2} - u\frac{d[z]}{dx} - k_2[z][A] = 0 \\
D_z \frac{d^2[z]}{dx^2} - u\frac{d[z]}{dx} - k_2[z][A] - (k_5 + k_6[B][M])[z] + k_1[y][B] = 0, \\
D_y \frac{d^2[y]}{dx^2} - u\frac{d[y]}{dx} + k_2[z][A] - k_1[y][B] + k_3[\xi]^2 = 0, \\
D_\xi \frac{d^2[\xi]}{dx^2} - u\frac{d[\xi]}{dx} + k_1[y][B] - 2k_3[\xi]^2 - k_4[\xi][B] = 0.
\end{gathered}
\tag{2}
$$

Уравнения написаны в системе координат, где пламя покоится, а вещество движется в положительном направлении оси x со скоростью

u, которую и следует определить из (2) и граничных условий:

$$x=-\infty,\ [A]=[A]_0,\ [z]=[y]=[\xi]=0,$$

$$x=+\infty,\ \frac{d[A]}{dx}=0,\ \ [z]=[y]=[\xi]=0.$$

Введем безразмерные концентрации

$$f=\frac{[A]}{[A]_0},\ g=\frac{[z]}{[A]_0},\ \psi=\frac{[y]}{[A]_0},\ \ \varphi=\frac{[y]}{[A]_0}$$

и величины, которые характеризуют скорости отдельных стадий реакции

$$\alpha_1=k_1\,[B],\ \ \alpha_2=k_2\,[A]_0,\ \ \alpha_3=k_3\,[A]_0,$$
$$\alpha_4=k_4\,[B],\ \ \alpha_5=k_5+k_6\,[M]\,[B],$$

имеющие размерность, обратную времени. В схеме реакции учитывался лишь обрыв одного активного центра z, т. е. считается, что $[y]\ll[z]$, поэтому следует считать $\alpha_1\gg\alpha_2$. В дальнейшем все коэффициенты диффузии будем считать одинаковыми и равными D. Это непринципиальное упрощение связано с модельностью поставленной задачи и со слабым отличием коэффициентов диффузии различных веществ.

Из соображений размерности очевидно, что скорость распространения пламени должна иметь вид

$$u\sim\sqrt{D/\tau},$$

где τ — некоторое характерное время развития реакции.

Введя безразмерные координату и скорость

$$\zeta=\frac{x}{\sqrt{D\tau}},\quad \lambda=u\sqrt{\frac{\tau}{D}},$$

можно представить систему (2) в виде (штрих-дифференцирование по ζ):

$$\begin{aligned} &f''-\lambda f'-a_2 f\cdot g=0,\\ &g''-\lambda g'=a_2 f\cdot g-a_5 g+a_1\psi=0,\\ &\psi''-\lambda\psi'+a_2 f\cdot g-a_1\psi+a_3\varphi^2=0,\\ &\varphi''-\lambda\varphi'+a_1\psi-2a_3\varphi^2-a_4\varphi=0 \end{aligned}\tag{3}$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} &\zeta=-\infty,\ \ f=1,\ \ g=\psi=\psi=0,\\ &\zeta=\infty,\ \ f'=0,\ \ g=\psi=\varphi=0. \end{aligned}\tag{4}$$

Коэффициенты a_i выражаются через α_i

$$a_i=\alpha_i\cdot\tau.\tag{5}$$

Характерное время τ меняется в зависимости от значений параметров α_i. Можно выделить два предельных случая протекания реакции. Заметим прежде, что из (3) и (4) следует $f+g+2\psi+\varphi<1$.

Если лимитирующей стадией является реакция продолжения цепи, то очевидно, что $\tau_1=1/\alpha_2$, $a_2=1$. В этом случае в зоне реакции $\varphi\ll1$, $\psi\ll1$, а $f\sim g\sim1$. Если считать концентрации φ и ψ квазистационарными, то система (3) приводится, в отсутствие обрыва $\alpha_4=0$, $\alpha_5=0$, к двум дифференциальным уравнениям

$$\begin{aligned} &f''-\lambda f'-f\cdot g=0,\\ &g''-\lambda g'+f\cdot g=0 \end{aligned}\tag{6}$$

и алгебраическим соотношениям

$$\psi=2\cdot\frac{\alpha_2}{\alpha_1}f\cdot g,\quad \varphi^2=\frac{\alpha_2}{\alpha_3}f\cdot g.$$

Используя закон сохранения $f+g=1$, систему (6) можно свести к уравнению

$$g''-\lambda g'+g(1-g)=0,$$

исследованному в [4], где показано, что собственное значение $\lambda=2$, поэтому в рассматриваемом предельном случае скорость распространения пламени

$$u=2\sqrt{D\alpha_2}. \tag{7}$$

Другой предельный случай системы (3) исследован в [2]. Если лимитирующей стадией является реакция квадратичного взаимодействия, то в зоне реакции $f\sim\varphi\sim 1$, а концентрации g и ψ можно считать квазистационарными. Считая, что длина цепи α_2/α_5 достаточно велика, имеем:

$$f''-\lambda f'-\frac{a_2a_3}{a_5}f\varphi^2=0,$$

$$\varphi''-\lambda\varphi'+\frac{a_2a_3}{a_5}f\varphi^2-a_4\varphi=0, \tag{8}$$

$$g=\frac{a_3}{a_5}\varphi^2,\quad \psi=\frac{a_3}{a_1a_5}f\varphi^2+\frac{a_2}{a_1}\varphi^2.$$

Естественно выбрать характерное время τ_2 так, чтобы коэффициент при источнике обратился в единицу, т. е.

$$\frac{a_2a_3}{a_5}=1,\quad \tau_2=\frac{\alpha_5}{\alpha_2\alpha_3}.$$

Величина, обратная τ_2, представляет собой произведение вероятности квадратичного взаимодействия α_3 на длину цепи α_2/α_5, т. е. на число молекул промежуточного вещества, возникающих в процессе развития одной цепи. При отсутствии обрыва промежуточного вещества ($\alpha_4=0$) система (8) имеет точное решение [2] с $\lambda=1/\sqrt{2}$, поэтому скорость распространения пламени в данном случае

$$u=\sqrt{\frac{D\cdot\alpha_2\cdot\alpha_3}{2\alpha_5}}. \tag{9}$$

В приложении показано, что при достаточно сильном обрыве активных центров или промежуточного вещества, а именно при условии

$$\beta=\frac{\alpha_4\cdot\alpha_5}{\alpha_2\cdot\alpha_3}>1-(\alpha_5/\alpha_2) \tag{10}$$

режим стационарного распространения холодного пламени не существует. Эта граница для β является грубой; как показывает численный счет, срыв пламени происходит при значительно меньших значениях этого параметра.

Численное интегрирование системы (3) было проведено в основном методом, использованным в работе [2]. С целью более точного просчета области фронта была применена схема с переменным шагом, обеспечивающая одинаковую точность на разных участках фронта. Отношения констант продолжения цепи к длине цепи считались постоянными $\alpha_1/\alpha_2=10$; $\alpha_2/\alpha_5=100$. Из (10) видно, что при малой длине цепи решения не существует.

Счет системы (3) проводился с использованием $\tau_2=\alpha_5/\alpha_2\cdot\alpha_3$ в области больших значений α_5/α_3, и с $\tau_1=1/\alpha_2$ при малых α_5/α_3.

На рис. 1 представлены результаты счета в виде зависимости безразмерной скорости распространения $u\sqrt{\alpha_5/D\alpha_2\cdot\alpha_3}$ от параметра α_5/α_3 при разных значениях β. Кривые *1—4* отвечают значениям β, равным соответственно 0,00; 0,01; 0,02; 0,04. Скорость пламени при малых и больших значениях α_5/α_3 и $\beta=0$ асимптотически стремится к значени-

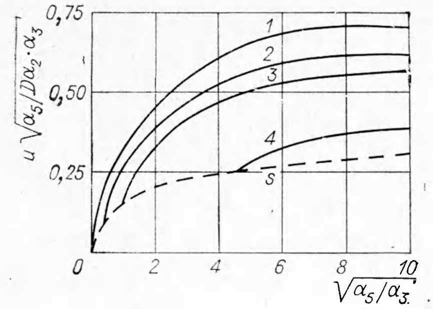

Рис. 1.

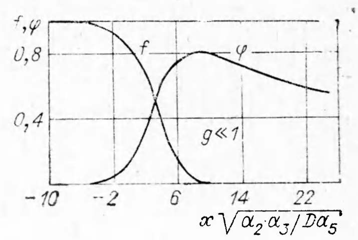

Рис. 2.

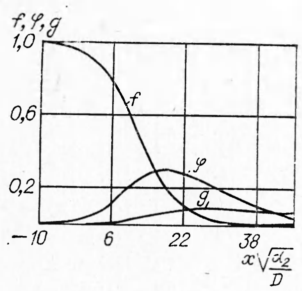

Рис. 3.

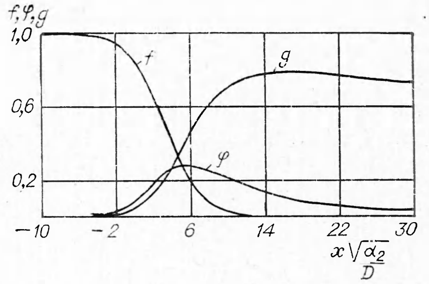

Рис. 4.

ям, полученным формулами (12) и (15). Кривая s отвечает критическим значениям β^*. При $\beta > \beta^*$ решения нет. В каждой точке кривой s происходит слияние устойчивой (выше s) и неустойчивой (ниже s) ветвей решения. На рисунке изображены только устойчивые решения, имеющие физический смысл.

На рис. 2—4 изображены профили концентраций f, φ, g в зависимости от координаты. Рис. 2 соответствует значениям $\beta=0{,}01$, $\alpha_5/\alpha_3=100$; рис. 3 — $\beta=0{,}01$, $\alpha_5/\alpha_3=0{,}4$ и рис. 4 — $\beta=0$, $\alpha_5/\alpha_3=0{,}01$.

Из приведенных результатов видно, что при выполнении неравенства $\alpha_5/\alpha_3 \gg 1$, отвечающего физически наглядному соотношению $\tau_1 \ll \tau_2$, квазистационарный подход к системе уравнений (3), использованный в работе [2], справедлив.

Приложение

Покажем, что существует критическое значение β^*, такое, что при $\beta > \beta^*$ задача (3), (4) не имеет положительного решения.

Предварительно докажем следующее утверждение.

Пусть матрица $A = \|a_{ij}\|$ ($a_{ij} \geqslant 0$ при всех i, $j (i \neq j)$) имеет все собственные значения в левой полуплоскости, тогда система линейных неравенств $Ax \geqslant 0$ не имеет положительного решения.

Будем приводить матрицу A к треугольному виду методом Гаусса. Легко показать, что у треугольной матрицы T по диагонали будут стоять числа Δ_1, $\frac{\Delta_2}{\Delta_1}, \ldots, \frac{\Delta_n}{\Delta_{n-1}}$, где Δ_k — k-й главный минор матрицы.

Известна теорема: для того чтобы у матрицы $\|a_{ij}\|$ с неотрицательными недиагональными элементами $a_{ij} \geqslant 0$ все собственные числа имели отрицательные вещественные части необходимо и достаточно, чтобы выполнялись неравенства

$$\Delta_1 = a_{11} < 0, \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} a_{11} a_{12} \\ a_{21} a_{22} \end{vmatrix} > 0, \ldots, (-1)^n \Delta_n = (-1)^n \begin{vmatrix} a_{11} & . & . & . & a_{1n} \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ a_{n1} & . & . & . & a_{nn} \end{vmatrix} > 0$$

(см. [5]).

Из этой теоремы следует, что все диагональные элементы матрицы T отрицательны. В силу структуры матрицы A и выше указанных свойств при проведении исключения по методу Гаусса k-й переменной нужно умножать k-е неравенства на положительные числа, так как коэффициент при k-й переменной в k-м неравенстве равен $\frac{\Delta_k}{\Delta_{k-1}}<0$, и складывать с последующими неравенствами. Следовательно, знаки неравенств сохраняются, и в результате получится система неравенств $Tx\geqslant 0$, где

$$T=\begin{pmatrix} \Delta_1 & & & \\ & \frac{\Delta_2}{\Delta_1} & \cdot & + \\ & & \cdot & \cdot \\ 0 & & & \frac{\Delta_n}{\Delta_{n-1}} \end{pmatrix},$$

эквивалентная данной. Легко видеть, что эта система неравенства, а следовательно, и исходная не имеют положительного решения. Утверждение доказано.

Покажем теперь, что существует критическое значение β^*. Предположим, что положительное решение системы (3) существует при любом β. Подставив решение в систему, возьмем интеграл по всей прямой от левых частей уравнений, кроме первого. Учитывая граничные условия и неравенство $0<f+g+2\psi+\varphi<1$, получим систему линейных неравенств относительно интегралов

$$x_1=\int_{-\infty}^{+\infty} f\cdot g.d\zeta;\quad x_2=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi d\zeta;\quad x_3=\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi^2 d\zeta,$$

которые по условию являются положительными: $Ax\geqslant 0$, где $\bar{x}=(x_1,\ x_2,\ x_3)$ — вектор,

$$A=\begin{pmatrix} -(a_2+a_5) & a_1 & 0 \\ a_2 & -a_1 & a_3 \\ 0 & a_1 & -(2a_3+a_4) \end{pmatrix}$$

— матрица с неотрицательными недиагональными элементами.

Вычислим главные миноры матрицы A.

$$\Delta_1=-(a_2+a_5)<0;\ \Delta_2=a_1a_5>0;\ \Delta_3=-a_1[a_5(a_3+a_4)-a_2a_3].$$

Используя (5), получим

$$\Delta_3=-\alpha_1\cdot\tau^3[\alpha_5(\alpha_3+\alpha_4)-\alpha_2\alpha_3].$$

Выберем $\beta>1-(\alpha_5/\alpha_2)$, тогда $\Delta_3<0$ и матрица A будет иметь все собственные числа в левой полуплоскости. Следовательно, согласно указанному утверждению, задача (3), (4) не может иметь положительного решения. Поэтому при $\beta>1-(\alpha_5/\alpha_2)$ режим стационарного распространения пламени не существует.

Поступила в редакцию
25/VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Воронков, Н. Н. Семенов. ЖФХ, 1939, **XIII**, 12.
2. Б. В. Новожилов, В. С. Посвянский. ФГВ, 1973, **9**, 2.
3. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
4. А. Н. Колмогоров, И. Г. Петровский, Н. С. Пискунов. Бюлл. МГУ, 1937, **A1**, 6.
5. Ф. Р. Гантмахер. Теория матриц. М., «Наука», 1966.