зрачна, а после второй полностью непрозрачна), позволяет сделать вывод, что вторая вспышка нечувствительна к присадке. Если принять во внимание, что во второй вспышке могут сгорать только пары топлива (в отличие от первой, когда в исследуемой зоне могут присутствовать и капли топлива), то из указанного факта следует, что присадка ИХП-706 способна уменьшить выход сажи только при диффузионном сгорании капель топлива и неэффективна при сгорании испарившегося топлива, что соответствует отмеченному выше отсутствию бария в газовой фазе коптящих пламен. По-видимому, присадка сгорает вместе с каплями, в которых она содержится. Наличие капель и является одной из причин значительных выбросов сажи в дизелях.

Ослабление эффективности присадки при отсутствии самовоспламенения (см. рис. 2, *в*, *г*) и полная ее неэффективность при использовании обедненной кислородом газовой смеси (см. рис. 2, *з*) могут быть связаны с тем, что в этих случаях в среде развивается незначительная температура, ее воздействие па капли топлива недостаточно для появления сажевых частиц, окисление которых может быть ускорено с помощью присадки.

Проведенное исследование позволяет сделать следующий практически важный вывод: барийорганические присадки ускоряют окисление и выгорание сажи, образующейся при диффузионном горении капель топлива, и не влияют на окисление сажи при сгорании предварительно испарившегося топлива. Поэтому следует ожидать максимальной эффективности при их применении в форсированных дизелях, работающих на топливах с повышенным содержанием высококипящих фракций, на режимах с небольшим углом опережения впрыска, когда к моменту воспламенения испаряется лишь незначительная доля топлива. С помощью присадок может быть эффективно уменьшено дымление дизелей, отличающихся недостаточной легкостью распыла топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. **В. З. Махов.** Труды МАДИ, № 92. М., 1975.
2. **C. D. Turley e. a.** Air Poll. Contr. Assoc., 1973, **23**, 9, 783.
3. **А. Гейдон.** Спектроскопия пламен. М.: ИЛ, 1959, 382.
4. **B. S. Haynes, N. G. Wagner.** Progr. in Energy and Comb. Sc., 1981, **7**, 4, 229.

Поступила в редакцию 12/VII 1985,
после доработки — 1/IX 1986

О КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В РАСПРЕДЕЛЕННЫХ СИСТЕМАХ С ЦЕПНЫМИ РЕАКЦИЯМИ

В. Т. Гонтковская, И. С. Гордополова, А. Н. Перегудов

(Черноголовка)

Классическая теория теплового взрыва дает возможность оценить основные характеристики явления самовоспламенения (например, положение предела) для простых реакций нулевого, первого и второго порядков и автокаталитических реакций. В работах [1, 2] такие оценки получены для класса разветвленных цепных реакций в предположении отсутствия градиентов температуры и концентраций в реакционном объеме.

В данной работе изучается влияние тепло- и массообмена на критические условия теплового взрыва в системах с цепными реакциями.

Постановка задачи. Рассматривается обобщенная кинетическая модель, предложенная в [3]:

$$a_3 + a_4 \xrightarrow{k_1} a_1 + a_2 + a_5,$$

$$
\begin{aligned}
&a_1 + a_3 \xrightarrow{k_2} a_2 + a_5,\\
&a_2 + a_4 \xrightarrow{k_3} 2a_1 + a_2,\\
&a_2 + a_4 + M \xrightarrow{k_4} a_6 + M,\\
&a_2 + a_6 \xrightarrow{k_5} a_3 + a_4,\\
&a_2 + a_2 \xrightarrow{k_6} a_3.
\end{aligned} \tag{1}
$$

Здесь a_3, a_4 — исходные вещества; a_1, a_2 — активные центры; a_6 — промежуточный радикал; a_5 — конечный продукт реакции; M — любая частица; $k_i = k_i^0 \exp(-E_i/RT)$; k_i^0 — предэкспоненциальный множитель; E_i — энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура. Несмотря на простоту, схеме (1) присущи все особенности разветвленных цепных реакций. Эта модель позволяет исследовать также сплошь разветвленные и неразветвленные цепные процессы.

Схема (1) не описывает первый предел цепного воспламенения, так как в нее включен лишь гомогенный обрыв цепей и не учитывается линейный обрыв на стенках. С ее помощью могут изучаться процессы, в которых роль гетерогенных реакций невелика. Исключить гетерогенные процессы можно соответствующей обработкой реакционного сосуда. Так, в [4, 5] показано, что при обработке сосуда борной кислотой стенки не оказывают влияния на окисление водорода, и второй цепной предел не зависит от диаметра сосуда.

Схеме (1) соответствует система дифференциальных уравнений

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \Delta c_i + f_i \quad (i = 1, 2, \dots, 6),\\
&c_V \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + f_T
\end{aligned} \tag{2}
$$

с начальными

$$c_i(x, 0) = c_i^0(x), \quad T(x, 0) = T_0(x) \tag{3}$$

и граничными условиями

$$\left.\frac{\partial c_i}{\partial x}\right|_{x=0,r} = 0, \quad \left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \quad T(r, t) = T_0. \tag{4}$$

Здесь c_i — концентрация вещества a_i; D_i — коэффициенты диффузии; f_i — правая часть i-го кинетического уравнения; f_T — правая часть уравнения теплопроводности; c_V — удельная теплоемкость; ρ — плотность; λ — коэффициент теплопроводности; c_i^0 — начальная концентрация; T_0 — начальная температура; t — время; x — координата; r — радиус сосуда. Чтобы исключить влияние стенок на процесс, на границе задаются условия равенства нулю потоков концентраций реагирующих веществ.

Упрощение математической модели. Анализ результатов численного решения системы (2)—(4) показал, что основной вклад в распределение концентраций по объему реакционного сосуда с отражающими стенками вносит неоднородность температурного поля. Диффузионный член в первом уравнении системы (2) может быть опущен.

Систему (2)—(4) целесообразно записать с использованием безразмерных переменных

$$
\begin{aligned}
&\Theta = \frac{E_1(T - T_0)}{R}, \quad n_i = \frac{c_i}{\rho} \quad (i = 1, 2, \dots, 6),\\
&\tau = k_1^0 \rho t \exp(-E_1/RT_0), \quad \xi = \frac{x}{r}
\end{aligned}
$$

и параметров (Q_i — тепловые эффекты стадий)

$$\beta = \frac{RT_0}{E_1}, \quad \sigma = \frac{E_3}{E_1}, \quad K = \frac{k_4^0\rho}{k_1^0}, \quad \gamma = \frac{c_V RT_0^2}{QE_1}, \quad \mu = \frac{Q_4}{Q},$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_6, \quad \delta = \frac{QE_1 r^2\rho^2 k_1^2 \exp(-E_1/RT_0)}{\lambda RT_0^2}, \quad \mathrm{Le}_i = \frac{\lambda}{D_i c_V \rho}$$

в следующем виде:

$$\frac{\partial n_i}{\partial \tau} = \varphi_i(n_i, \Theta) \quad (i = 1, 2, \ldots, 6), \tag{5}$$

$$\gamma \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\delta}\Delta\Theta + \Phi(n_i, \Theta) \tag{6}$$

с начальными

$$n_i(\xi, 0) = n_i^0(\xi), \quad \Theta(\xi, 0) = 0$$

и граничными условиями

$$\left.\frac{\partial \Theta}{\partial \xi}\right|_{\xi=0} = 0, \quad \Theta(1, \tau) = 0.$$

В (5) можно выделить малые параметры, сделать по ним асимптотику. Затем, воспользовавшись существованием материального баланса аналогично [6], свести шесть кинетических уравнений к одному для исходного продукта

$$\frac{\partial n_4}{\partial \tau} = -n_4^2(k_1 + k_3\Psi),$$

$$\Psi = 0{,}5[A + \sqrt{A^2 + 4e^{-1/\beta}e^{\Theta/(1+\beta\Theta)}}],$$

$$A = e^{-\sigma/\beta}e^{\sigma\Theta/(1+\beta\Theta)} - K\mathrm{M} - 0{,}5e^{-1/\beta}e^{\Theta/(1+\beta\Theta)}.$$

В уравнении теплопроводности (6) функция Φ преобразуется к виду

$$\Phi = n_4^2\{k_1 + [2k_3 + (2\mu - 1)k_4\mathrm{M}]\}\Psi.$$

Система кинетических уравнений (5) позволяет определить максимальное значение концентрации активных центров n_2

$$\max n_2 = n_4\Psi(\beta, \sigma, K, \Theta)$$

и получить оценку сверху для исходного продукта в момент достижения максимума n_2:

$$n_4 < 1/(2 + \Psi).$$

Расчеты показали, что можно полагать $n_4 = 1/(2+\Psi)$. Ошибка в этом случае не превышает 2%. Задача, таким образом, сводится к решению одного уравнения теплопроводности

$$\gamma \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\delta}\Delta\Theta + F(\Theta), \tag{7}$$

$$F(\Theta) = \{k_1 + [2k_3 + (2\mu - 1)k_4\mathrm{M}]\}/(2 + \Psi)^2,$$

$$\Theta(\xi, 0) = 0, \quad \left.\frac{\partial \Theta}{\partial \xi}\right|_{\xi=0} = 0, \quad \Theta|_{\xi=1} = 0.$$

Оценка критических условий теплового взрыва. Рассмотрим линейное уравнение

$$\gamma \frac{\partial \bar{\Theta}}{\partial \tau} = \frac{1}{\delta}\Delta\bar{\Theta} + \nu\Theta, \tag{8}$$

$$\Theta(\xi, 0) = 0, \quad \left.\frac{\partial \Theta}{\partial \xi}\right|_{\xi=0} = 0, \quad \Theta|_{\xi=1} = 0.$$

Решение (8) может быть представлено в виде ряда Фурье:

$$\bar{\Theta}(\xi, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i X_i(\xi) \exp[(\delta\nu - \mu_i^2)/\delta\gamma],$$

где $X_i(\xi)$ — собственные функции оператора Лапласа; μ_i — соответствующие им собственные значения. При $\bar{\delta} \leqslant \mu_1^2/\nu$ решение $\bar{\Theta}(\xi, \tau)$ ограничено при любом $\tau > 0$, а при $\bar{\delta} > \mu_1^2/\nu$ $\bar{\Theta}(\xi, \tau) \to \infty$ — при $\tau \to \infty$ (μ_1 — наименьшее собственное число). Следовательно, значение $\bar{\delta}_{кр} = \mu_1^2/\nu$ — критическое в том смысле, что разделяет множество растущих со временем решений и множество решений, ограниченных при любом τ.

Выберем параметр $\nu = \nu_0$ в уравнении (8) таким, чтобы прямая $\nu_0\Theta$ касалась кривой $F(\Theta)$, т. е.

$$\nu_0\Theta_k = F(\Theta_k), \quad \nu_0 = F'_\Theta(\Theta_k).$$

Через Θ_k обозначена точка касания. Она находится решением трансцендентного уравнения $\Theta_к = F(\Theta_к)/F'_\Theta(\Theta_к)$. Поскольку $F(\Theta) \geqslant \nu_0\Theta$, для ограниченности решения (7) необходимо, чтобы $1/\delta_{кр} \geqslant 1/\bar{\delta}_{кр}$, т. е.

$$\delta_{кр} \leqslant \bar{\delta}_{кр} = \frac{\mu_1^2\Theta_k}{F(\Theta_к)}. \qquad (9)$$

Этот прием в некотором роде аналогичен приближению Д. А. Франк-Каменецкого [7]. Различие состоит в том, что Д. А. Франк-Каменецкий заменял распределенную систему сосредоточенной с некоторым эффективным коэффициентом теплоотдачи $\alpha_{эфф}$, а в данной работе, чтобы получить оценку, вводится в рассмотрение система уравнений с линейным источником тепловыделения.

Для иллюстрации работы уравнения (9) приведем пример: при $\beta = 0{,}0396$ $\sigma = 0{,}3$, $K = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$, $\mu = 2{,}5$; в случае плоского сосуда по формуле (9) $\delta_{кр} = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$, а расчет на ЭВМ дает $1{,}4 \cdot 10^{-4}$.

На рис. 1 дается связь между $\delta_{кр}$ и безразмерным давлением K. Значение $\sigma = 0{,}3$ (кривая *1*) соответствует разветвленной реакции. Предел в этом случае имеет вид полуострова. Для некоторого множества значений критических диаметров предельное давление определяется неоднозначно. Предельные давления при $\sigma = 0{,}5$ (см. рис. 1, *2*), т. е. в классе реакций с прямыми цепями, всегда определяются однозначно.

Тепловой предел в координатах температура — давление для $\sigma = 0{,}3$ также имеет вид полуострова, а для $\sigma = 0{,}5$ кривая предела похожа на полученную экспериментально в [8] для метилнитрата.

Полученные формулы позволяют проводить оценочные расчеты для систем с разветвленными цепными реакциями при наличии градиента температур и граничных условий первого рода, что практически всегда выполняется для газофазных систем.

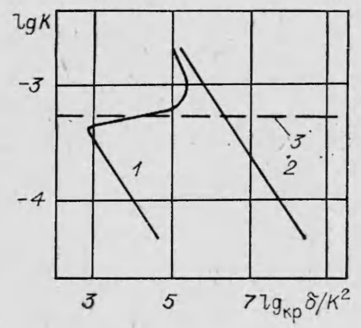

Рис. 1. Тепловой предел для плоского сосуда ($\beta = 0{,}0396$; $\mu = 2{,}5$). *3* — второй цепной предел.

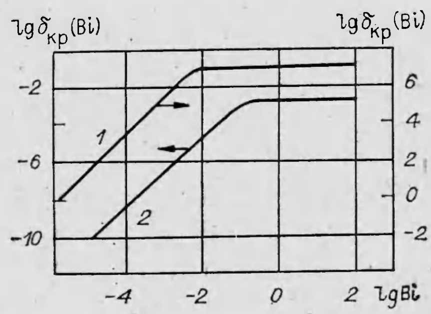

Рис. 2. Зависимость теплового предела для плоского сосуда от условий теплоотвода ($\beta = 0{,}0396$, $\sigma = 0{,}3$, $\mu = 2{,}5$).

1 — $K = 1{,}044 \cdot 10^{-4}$ — идет простая реакция вне полуострова цепного воспламенения; *2* — $K = 5{,}22 \cdot 10^{-5}$ — реакция протекает на полуострове цепного воспламенения, т. е. разветвленная.

При решении краевой задачи третьего рода, когда граничные условия имеют вид

$$\left.\frac{\partial\Theta}{\partial\xi}\right|_{\xi=1} = -\mathrm{Bi}\Theta,$$

критическое значение можно получить по формуле

$$\delta_{кр}(\mathrm{Bi}) = \delta_{кр}\varphi(\mathrm{Bi}),$$

где

$$\varphi(\mathrm{Bi}) = \frac{\mathrm{Bi}}{2}\left(\sqrt{\mathrm{Bi}^2+4} - \mathrm{Bi}\right)\exp\frac{\sqrt{\mathrm{Bi}^2+4} - \mathrm{Bi} + 2}{\mathrm{Bi}}.$$

Функция $\varphi(\mathrm{Bi})$, как показано в [9, 10] и подтверждено нашими расчетами для сложных цепных реакций, носит универсальный характер и не зависит от вида кинетических кривых и формы сосуда (рис. 2).

Оценка (9) тем лучше, чем меньше при фиксированных параметрах σ, β, K функция тепловыделения $F(\Theta)$ отличается от линейной $\nu_0\Theta$. Даже в том случае, когда оценка грубая, она, безусловно, очень полезна при подготовке эксперимента, для разработки технологии и т. д. При проведении теоретических исследований определение $\delta_{кр}$ резко сокращает затраты машинного времени на поиски критических условий теплового взрыва.

Предложенный способ оценки критических условий теплового взрыва применим к системам с большим количеством стадий. Для этого необходимо прежде всего упростить ее с помощью выделения ведущих стадий [11, 12]; а затем, пользуясь методом квазистационарных концентраций и существованием материального баланса, свести множество кинетических уравнений к одному для исходного или конечного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. **В. Т. Гонтковская.** Докл. АН СССР, 1976, 231, 4, 915.
2. **В. Т. Гонтковская, А. А. Овчинников, А. Н. Перегудов.** Кинетика и катализ, 1978, 19, 4, 840.
3. **В. В. Азатян, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов.** ФГВ, 1973, 9, 2, 162.
4. **Р. Р. Болдуин, Р. В. Уокер.**— В кн.: Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966.
5. **A. Eggerton, D. R. Warren.** Proc. Roy. Soc., 1951, A 204, 465.
6. **В. Т. Гонтковская.** ФГВ, 1979, 15, 3, 59.
7. **Д. А. Франк-Каменецкий.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
8. **А. Я. Апин, О. М. Тодес, Ю. Б. Харитон.** ЖФХ, 1936, 8, 6, 866.
9. **В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская. А. Г. Мержанов и др.** ПМТФ, 1964, 3, 118.
10. **В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковекая, А. Г. Мержанов.** ФГВ, 1966, 2, 4, 18.
11. **В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, Н. И. Озерковская.**— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1977.
12. **В. Т. Гонтковская.** Исследование свойств решений кинетических уравнений, описывающих неизотермические цепные процессы. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1985.

Поступила в редакцию 31/III 1986,
после доработки — 13/X 1986

ОРИЕНТАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ УДАРНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

Ф. У. Еникеев, С. И. Кубарев, О. А. Пономарев

(Уфа)

Возникновение электрической поляризации в к-фазе после прохождения по ней ударной волны (УВ) наблюдалось впервые в начале 60-х годов [1] в некоторых высокомолекулярных соединениях. Позднее