



Рис. 6. Зависимости ω_μ и ω_T от температуры.

зависит от смеси и квадратично зависит от давления. Из рис. 6 видно, что при $T > T_*$ и $\omega \ll \omega_*$ неравенства (9) также выполняются (состав успевает следить за изменением внешних условий). При $T < T_*$ ω_T резко растет, а ω_μ падает. Это свидетельствует о том, что при $T < T_*$ и $\omega > \omega_*$ состав «замораживается», т. е. не может описываться равновесной моделью, но даже равновесное изменение состава столь незначительно, что не влияет на газодинамику процесса. Таким образом, применение равновесной модели для расчета течений газа возможно при

$\omega \ll \omega_T$, что заведомо выполняется при $\omega \ll \omega_*$.

Итак, предлагаемая равновесная модель химически реагирующего газа (уравнения (3) и (4)) обладает точностью по температуре порядка 2% и применима при частотах ниже $10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-2} \cdot p^2$.

Поступила в редакцию 17/II 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанец. Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955.
2. А. М. Гладили, Е. И. Карпиловский, А. Д. Корнев. ФГВ, 1978, 14, 1.
3. С. Эйзен, Р. Гросс, Т. Ривлин. Вопросы реактивной техники, 1961, 1.
4. Ф. А. Баум, Л. П. Орленко и др. Физика взрыва. М.: Наука, 1975.
5. Ю. А. Николаев. ФГВ, 1978, 14, 4.
6. Ю. А. Николаев, М. Е. Топчий. ФГВ, 1977, 13, 3.

УДК 536.46

К АНАЛИЗУ РЕЖИМОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРИСТОМ СЛОЕ С ДИФфуЗИОННЫМ ПОДВОДОМ ГАЗООБРАЗНОГО РЕАГЕНТА

А. Е. Коловертных, В. Б. Улыбин, С. И. Худяев, А. С. Штейнберг
(Ленинград)

Анализ процессов нестационарного тепло- и массопереноса в пористой системе, способной к экзотермическому взаимодействию с газообразным реагентом вплоть до теплового самовоспламенения, представляет большой интерес для химической технологии и ряда смежных областей, связанных с использованием природных материалов и искусственных веществ, склонных к самовозгоранию. Сложность математического анализа системы уравнений в частных производных теплопроводности и диффузии в слое очевидна. Однако разработанный в [1] метод приближенного осреднения уравнений позволил провести анализ характерных режимов процесса в такой системе, когда в результате диффузионного подвода газа в ней происходит экзотермическая реакция, сопровождающаяся образованием твердого продукта [2].

Рассматривалась система дифференциальных уравнений в безразмерных переменных, описывающая процесс в плоском слое

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} &= (1 - \eta) \exp \Theta + \frac{1}{\delta_*} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2}, \\ \frac{\partial \eta}{\partial \tau} &= \gamma (1 - \eta) \exp \Theta + \frac{1}{m} \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} \end{aligned} \quad (1)$$

при начальных и граничных условиях

$$\begin{aligned} \tau = 0: \eta = 1, \Theta = 0, \\ \xi = 0: (\partial\eta/\partial\xi) = (\partial\Theta/\partial\xi) = 0; \\ \xi = 1: (\partial\eta/\partial\xi) = -\text{Bi}_d \cdot \eta, (\partial\Theta/\partial\xi) = -\text{Bi}_t \cdot \Theta. \end{aligned} \quad (2)$$

С помощью приближенного весового осреднения по пространственной координате ξ эта задача сведена к решению системы дифференциальных уравнений в полных производных

$$\dot{\Theta} = (1 - \eta) \exp \Theta - \Theta/\delta, \quad \dot{\eta} = \gamma[(1 - \eta) \exp \Theta - S \cdot \eta/\delta] \quad (3)$$

с начальными условиями

$$\Theta(0) = 0, \quad \eta(0) = 1. \quad (4)$$

Обозначения переменных (кроме общепринятых $k_0, E, R, T_0, \beta, D, \alpha, a$) и их выражения через характерные времена процессов реагирования и переноса: $\tau = t/t_x, \delta_* = t_r/\gamma t_x, m = t_d/\gamma t_x, \delta_*/m = t_r/t_d, \delta = \delta_*/\lambda_r, S = \lambda_d/\lambda_r \cdot \delta_*/m = \lambda_d/\lambda_r \cdot t_r/\gamma t_d, \gamma = BT_0^2 c_p \rho / EQc_0, \text{Bi}_t = \alpha b/\lambda, \text{Bi}_d = \beta \cdot b/D$, где $t_x = 1/k_0 \exp(-E/RT_0)$ — время химической реакции; $t_r = b^2/a$ — время тепловой релаксации; $t_d = b^2/D$ — время диффузионной релаксации; λ_r, λ_d — первые собственные числа задачи осреднения (см. [2]), являющиеся функциями теплового и диффузионного критериев Био (Bi_t и Bi_d соответственно).

Исследование стационарных точек системы (3), (4) и анализ их устойчивости показали, что в зависимости от значений параметров S, γ и δ реализуются следующие характерные режимы процесса (пример диаграммы, показывающей местоположение в параметрической плоскости характерных областей, отвечающих различным режимам, приведен в [2] на рис. 3):

1. $0 < S \leq 1$ — область единственного устойчивого стационарного состояния с $\Theta < S < 1$ при всех γ и δ .

2. $\gamma \ll 1, \delta < \delta'_*(S)$, где $\delta'_* = S/e \cdot (S - 1)$ — область квазистационарных режимов.

3. $S > 1, \gamma > \gamma_+(S)$, где $\gamma_+(S) = (S - 1)^2/4S^2$ при $1 < S < \sqrt{5} + 2$, и $(1 + \sqrt{1 - 4/S})/2S$ при $S > \sqrt{5} + 2$ — область режимов Д. А. Франк-Каменецкого, в которой $\delta_{\pm} = \Theta_{\pm}^2 \exp \Theta_{\pm}$ определяют при $S > 4$ критические условия воспламенения и потухания (в частности, это область, в которой $\gamma > \max \gamma_+(S) = 0,148$, см. [2]).

4. $\gamma < 0,146, S_0 < S < 4$ (где $S_0 = (1 - 2\sqrt{\gamma})^{-1}$) — область автоколебаний около единственной стационарной точки.

5. $0,125 < \gamma < 0,146, 4 < S < S_+$ (где S_+ — корень уравнения $\gamma = \gamma_+(S)$), а также $\gamma < 0,125, S_- < S < S_+$ (где S_- — корень уравнения $\gamma = \gamma_-(S)$) — это область трех стационарных точек с неустойчивой верхней по температуре точкой, область автоколебаний вокруг верхней стационарной точки.

6. $\gamma < 0,125, 4 < S < S_-$ — область трех неустойчивых стационарных точек, область автоколебаний, охватывающих все три стационарные точки.

В настоящей работе представлен физический анализ характерных режимов экзотермического превращения в пористом слое с диффузионным подводом газообразного реагента. В связи с появлением нового для теории процессов самовоспламенения параметра S , зависящего как от величины критерия γ , так и от соотношения скоростей тепло- и массообмена, физику процесса наиболее удобно анализировать в предельных случаях, когда соотношение соответствующих времен релаксации заметно отличается от единицы.

В работе [5] рассматривается стационарный вариант данной задачи при дополнительных ограничениях ($\text{Le} = Dc_p\rho/\lambda = \delta_*/m = 1$ и $\text{Bi}_d = \text{Bi}_t = \infty$), позволяющих свести задачу к одному уравнению теплового

взрыва и получить в низкотемпературной области простые приближенные аналитические решения. В рамках указанных предположений авторы [5] не смогли получить автоколебаний в данной системе (их просто нет при $Le = 1$).

Предельные случаи. Рассмотрим вначале случай, когда все параметры теплопереноса в системе являются конечными фиксированными величинами, а константы, определяющие внешний и внутренний массоперенос, варьируются в широких пределах от 0 до ∞ . Ниже представлены характеристики четырех режимов, соответствующих этому случаю. Рассмотрим их последовательно, определяя при этом величину параметра S . (Остальные параметры имеют конечные значения).

$$\begin{array}{ll} \beta \rightarrow 0 & S = \frac{1}{\gamma a \lambda_T} \cdot \frac{D \beta b}{D} \rightarrow 0 \\ \beta \rightarrow \infty & S = \frac{D}{\gamma a \lambda_T} \rightarrow 0 \end{array} \qquad \begin{array}{ll} D \rightarrow \infty & S = \frac{\beta b}{a} \cdot \frac{1}{\gamma \lambda_T} \rightarrow 0 \\ D \rightarrow \infty & S \cong \frac{1}{\gamma} \frac{D}{a} \frac{\lambda_{II}}{\lambda_T} \rightarrow \infty \end{array}$$

При $\beta \rightarrow 0$ и $D \rightarrow 0$, где β — коэффициент массоотдачи от внешней среды к слою, а D — эффективный коэффициент диффузии в слое, физически очевидно, что в системе не может быть ни теплового взрыва, ни колебательного режима, так как интенсивность подвода реагента ничтожно мала по сравнению с отводом тепла. Система находится в тепловом равновесии с окружающей средой, разогревы малы.

Случай $\beta \rightarrow 0$ и $D \rightarrow \infty$ соответствует, например, модели хранения горючих веществ без доступа воздуха (караван торфа под газонепроницаемой пленкой). Из-за недостатка окислителя в системе не может быть ни теплового взрыва, ни колебательного процесса.

При $\beta \rightarrow \infty$ и $D \rightarrow 0$ (случай слежавшегося или спрессованного горючего материала с хорошей теплопроводностью) тепловой взрыв невозможен вследствие недостаточно интенсивного подвода газообразного реагента внутрь вещества. При $\beta \rightarrow \infty$ и $D \rightarrow \infty$ система ведет себя подобно классической гомогенной системе с реакцией нулевого порядка. Здесь в зависимости от величины теплового параметра Био возможны различные режимы, критические условия которых описываются решением краевой задачи теории теплового взрыва [3].

Итак, получаем, что при конечных тепловых параметрах системы α и a , если хотя бы один из диффузионных процессов существенно затруднен, автоколебаний и теплового взрыва в системе быть не может.

Ниже представлены характеристики системы, когда параметры массопереноса конечны, а коэффициенты, определяющие теплоперенос, принимают экстремальные значения.

$$\begin{array}{ll} \alpha \rightarrow 0 & \delta = \frac{S b^2 k}{\lambda_{II} D} \rightarrow \infty \\ \alpha \rightarrow \infty & \delta = \frac{S b^2 k}{\lambda_{II} D} \rightarrow \infty \end{array} \qquad \begin{array}{ll} a \rightarrow \infty & \delta = \frac{S b^2 k}{\lambda_{II} D} \rightarrow \infty \\ a \rightarrow \infty & \delta = \frac{S b^2 k}{\lambda_{II} D} \rightarrow 0 \end{array}$$

В случае $a \rightarrow 0$ и $\alpha \rightarrow 0$ всегда возможен тепловой взрыв, так как это близкий к адиабатическому режим со своим в каждой точке объема тепловыделением, определяемым исключительно скоростью диффузии и химического превращения. Этот режим может при определенных значениях D перейти в зажигание, но здесь этот вопрос не рассматривается. Когда $a \rightarrow \infty$ и $\alpha \rightarrow 0$, в системе всегда возможен тепловой взрыв. При конечных D это будет объем с хорошей теплопроводностью, но распределение источников целиком зависит от уровня интенсивности диффузии. В случае $a \rightarrow \infty$ и $\alpha \rightarrow \infty$ тепло, выделяющееся в результате реакции,

очень хорошо «растаскивается», поэтому в системе никогда не возникает теплового взрыва и колебательных процессов (полное тепловое равновесие с окружающей средой).

При $a \rightarrow 0$ и $\alpha \rightarrow \infty$ в системе может наблюдаться тепловой взрыв, подобный рассматриваемому в работе [4], но отличающийся тем, что разогрев вещества во внутренних частях слоя будет зависеть от уровня массопереноса из окружающей среды и интенсивности реакции. Ниже представлены значения основных параметров системы в случае, когда скорости процессов переноса внутри образца конечны, а параметры внешнего тепло- и массопереноса являются экстремальными величинами.

	$\beta \rightarrow 0$	$\bar{\beta} \rightarrow \infty$
$\alpha \rightarrow 0$	$\delta \sim \frac{1}{\alpha} \rightarrow \infty$	$S \rightarrow \infty$ $\delta \rightarrow \infty$
$\alpha \rightarrow \infty$	$S \approx \frac{\lambda_{\Pi}}{\lambda_{\Gamma}} \rightarrow 0$	$S \sim \frac{\lambda_{\Pi}}{\lambda_{\Gamma}} \frac{1}{\gamma} \frac{D}{a}$

При $\beta \rightarrow 0$ и $\alpha \rightarrow 0$ имеем теплоизолированную систему с плохим массообменом с окружающей средой. В такой системе по истечении относительно длительного периода индукции в результате саморазогрева вещества возможен тепловой взрыв. В случае $\beta \rightarrow \infty$ и $\alpha \rightarrow 0$ физически очевидно, что при хорошем массообмене и почти адиабатических условиях процесса всегда будет происходить саморазогрев системы и возможен тепловой взрыв. При $\beta \rightarrow 0$ и $\alpha \rightarrow \infty$ очевидно, что реализуются малые конечные стационарные разогревы в системе и тепловой взрыв невозможен. Когда $\beta \rightarrow \infty$ и $\alpha \rightarrow \infty$ при обеспечении очень хорошего тепло- и массопереноса к реакционной системе от окружающей среды, может наблюдаться любой режим процесса (в том числе и колебательный), который, в частности, определяется значениями параметров S и δ и должен быть исследован согласно пп. 1—6. При малом диффузионном сопротивлении материала ($D \rightarrow \infty$) эта задача становится полностью идентичной рассмотренной в [4].

Ниже представлены значения основных параметров системы в случае, когда скорости внешних процессов конечны, а внутренние скорости экстремальны.

	$D \rightarrow 0$	$D \rightarrow \infty$
$a \rightarrow 0$	$\delta \sim \frac{1}{\gamma} \frac{b^2 k}{a} \rightarrow \infty$	$S \rightarrow \infty$ $\delta \sim \frac{1}{a} \rightarrow \infty$
$a \rightarrow \infty$	$S = \frac{\lambda_{\Pi}}{\lambda_{\Gamma}} \frac{1}{\gamma} \frac{D}{a} \rightarrow 0$	$S = \frac{\lambda_{\Pi}}{\lambda_{\Gamma}} \frac{1}{\gamma} \frac{D}{a}$

При $D \rightarrow 0$ и $a \rightarrow 0$ через длительный промежуток времени в системе возможен тепловой взрыв, так как из-за очень плохой теплопроводности даже при малых диффузионных параметрах происходит накопление тепла. Если $D \rightarrow \infty$ и $a \rightarrow 0$, то будет осуществляться режим, подобный рассмотренному в работе [4], но отличающийся тем, что разогревы будут несколько ниже, поскольку внешняя массоотдача конечна. Тепловой взрыв возможен. В случае $D \rightarrow 0$ и $a \rightarrow \infty$ наблюдается режим малых стационарных разогревов, так как образец обладает очень хорошей теплопроводностью. При $D \rightarrow \infty$ и $a \rightarrow \infty$ — в системе идеальная гомогенизация по тепло- и массопереносу. Здесь может быть осуществлен любой режим (в том числе и автоколебательный), который, в частности, определяется значениями параметров S и δ и должен быть исследован согласно пп. 1—6, к последовательному рассмотрению которых и перейдем. Если при этом слой обладает небольшим внешним диффузионным сопротивлением ($\beta \rightarrow \infty$), то это будет система, идентичная рассматриваемой в работе [6].

Возможные характерные режимы процесса. Предварительно отметим, что введенный в рассмотрение параметр S может быть преобразован следующим образом: $S = \lambda_d \cdot t_r/\lambda_r \cdot \gamma t_d = Le \cdot \lambda_d/\lambda_r \cdot \gamma$, где $Le = D/a$ — критерий Льюиса.

а) $0 < S \leq 1$ или с учетом предыдущего равенства $0 < Le < \gamma \cdot \lambda_r/\lambda_d$. В этой области в результате того, что диффузионные процессы происходят намного медленнее, чем тепловые, все выделяющееся в результате реакции тепло успевает рассеиваться, поэтому устанавливается стационарная температура с небольшими перегревами относительно окружающей среды ($\Theta < 1$). Следующую область с $S > 1$ необходимо рассматривать совместно с определением параметра γ . Как показано в [2], при $\gamma > \gamma_+(S)$ (в частности, при $\gamma > 0,148$) особенности данной задачи по отношению к задаче о гетерогенном воспламенении и потухании, рассмотренной Франк-Каменецким в [4], вырождаются. Область $S > 1$ и $\gamma > \gamma_+(S)$ описывается аналогично режимам, рассмотренным в [4], и при $S > 4$ в системе могут возникнуть критические условия воспламенения и потухания, определяемые по значению параметра δ_{\pm} из [2]. Поэтому в дальнейшем рассматривается случай $\gamma < \gamma_+(S)$ (в частности, $\gamma < 0,148$).

б) $1 < S < S_0$ (или $\frac{\lambda_r}{\lambda_d} \cdot \gamma < Le < \gamma \frac{\lambda_r/\lambda_d}{(1 - 2\sqrt{\gamma})}$). Как показано в [2], в

этом диапазоне устанавливается устойчивый стационарный режим с $\Theta > 1$.

В какой области будет происходить процесс, зависит от соотношения величин S и δ . Так как в этой области $\delta < 1$, то $S/\delta \gg 1$, т. е. $\lambda_d \cdot t_x/t_d \gg 1$, а это значит, что кинетическая область процесса может быть реализована. Если рассматривать это соотношение на верхней границе данного диапазона ($S < S_0$), то, раскрывая δ через характерные времена процессов, получаем $\delta = t_r/\lambda_r \cdot \gamma t_x \ll 1/(1 - 2\sqrt{\gamma})$ или $t_r/t_x \ll \gamma \lambda_r/(1 - 2\sqrt{\gamma}) \ll 1$. Если учесть, что при $Bi_r \rightarrow \infty$ $\lambda_r \rightarrow 1$, можно сделать вывод, что при обеспечении хорошего теплообмена с окружающей средой при данных значениях параметров возможно осуществление кинетического режима.

При реализации диффузионной области необходимо выполнение соотношения $1 > t_r/t_x \gg \gamma \lambda_r/(1 - 2\sqrt{\gamma})$. Действительно, так как при $Bi_r \rightarrow 0$ $\lambda_r \rightarrow 0$, можно сделать вывод, что если теплообмен с окружающей средой затруднен, будет устанавливаться диффузионный режим процесса.

в) $S_0 < S < 4$ (или $\lambda_r/\lambda_d \cdot \gamma/(1 - 2\sqrt{\gamma}) < Le < 4\gamma \cdot \lambda_r/\lambda_d$). Как показано в [2], при $\gamma < 0,146$ это область существования единственной неустойчивой стационарной точки, область автоколебаний вокруг нее. Прежде чем детально исследовать эту область, рассмотрим с общей точки зрения вопрос о колебаниях в такой системе. В [4] исследованы основные вопросы термохимических колебаний. Общим условием для возможности колебательного протекания процесса является наличие в системе положительной или отрицательной обратной связи. В данном случае роль отрицательной обратной связи играет выгорание исходного продукта (который не успевает пополняться диффузионным потоком вещества), а положительная обратная связь создается теплом, выделяющимся в результате реакции. В данной системе могут возникать автоколебания только тогда, когда диффузионные процессы осуществляются медленнее, чем тепловые. Анализ неустойчивости стационарных точек сводится к анализу нарушения теплового равновесия, при котором концентрация реагирующего вещества постоянна, и нестационарной неустойчивости (колебательной), когда концентрация изменяется. В нашей задаче неустойчивые в смысле теплового равновесия все $\Theta \in (\Theta_-, \Theta_+)$, где

$$\Theta_{\pm} = S/2 \cdot (1 \pm \sqrt{1 - 4/S}), \quad (5)$$

колебательно неустойчивы все $\Theta \in (\bar{\Theta}_-, \bar{\Theta}_+)$, где

$$\bar{\Theta}_{\pm} = \frac{1}{2} \left(1 + S \pm \sqrt{[(S - 2\sqrt{\gamma}) - 1] \cdot [(S + 2\sqrt{\gamma}) - 1]} \right). \quad (6)$$

Если ввести в рассмотрение комплекс $\mu = kb^2/D$, где k — константа скорости химической реакции, и воспользоваться соотношением для стационарного состояния

$$\delta/S \cdot e^\theta = \mu/\lambda_d, \quad (7)$$

то, преобразуя (5) и (6) с учетом (7) и учитывая условие принадлежности Θ интервалу (Θ_-, Θ_+) или $(\bar{\Theta}_-, \bar{\Theta}_+)$, получим условия возникновения монотонной неустойчивости

$$\frac{(\text{Le } \lambda_d - 2\gamma\lambda_\tau) - \sqrt{A}}{\gamma\lambda_\tau/\lambda_d} < \frac{kb^2}{D} < \frac{(\text{Le } \lambda_d - 2\gamma\lambda_\tau) + \sqrt{A}}{\gamma\lambda_\tau/\lambda_d}, \quad (8)$$

где $A = [\text{Le } \lambda_d (\text{Le } \lambda_d - 4\gamma\lambda_\tau)]$, и возникновения колебательной неустойчивости

$$\frac{(\lambda_d \text{Le} (1 - 2\gamma) - \lambda_\tau \gamma) - \sqrt{B}}{2\gamma \text{Le}} < \frac{kb^2}{D} < \frac{(\lambda_d \text{Le} (1 - 2\gamma) - \lambda_\tau \gamma) + \sqrt{B}}{2\gamma \text{Le}}, \quad (9)$$

где $B = [\lambda_d \text{Le} (1 - 2\sqrt{\gamma}) - \lambda_\tau \gamma][\lambda_d \text{Le} (1 + 2\sqrt{\gamma}) - \lambda_\tau \gamma]$. Причем для существования автоколебаний в системе необходимо выполнение условия непрерывности областей монотонной и колебательной неустойчивости

$$\mu > \text{Le } \lambda_d^2 / (\lambda_\tau - \text{Le } \lambda_d). \quad (10)$$

Из соотношения (10) видно, что точка $S = (1/\gamma)$ является как бы граничной: при $S > (1/\gamma)$ не может быть в системе колебаний, т. е. колебания возможны только тогда, когда диффузионные процессы «отстают» от тепловых.

Таким образом, соотношения (8)–(10) позволяют непосредственно по параметрам исходных веществ и условиям проведения синтеза определить, возможны ли в аппарате периодические режимы процесса или возможен тепловой взрыв системы. Кроме того, можно сразу понять, каким образом можно сдвинуть процесс в тот или иной режим без изменения производительности аппарата (увеличить определенным образом толщину насыпки и температуру синтеза, осуществить разбавление реакционного газа инертным и т. п.). Иногда принципиально выгоднее перевести процесс в режим автоколебаний, и в этом случае, используя данные о характерных режимах, представленные в пп. 4–6, следует оценить, какие это будут колебания и с какой амплитудой.

Вернемся к исследованию диапазона автоколебаний вокруг единственной стационарной точки. Если воспользоваться соотношениями (8)–(10), то видно, что при таких начальных величинах параметров и γ достигаемые значения Le удовлетворяют условию существенно нестационарной неустойчивости. Рассуждая аналогично, как ранее получаем, что при $\text{Bi}_\tau \rightarrow \infty$ ($\lambda_\tau \rightarrow 1$) и $t_\tau/t_x < 0,56$ реализуется кинетическая область. При $\text{Bi}_\tau \rightarrow 0$ реализуется диффузионная область.

Таким образом, в зависимости от выбора начального значения δ (или t_τ/t_x) процесс сначала идет либо в кинетической, либо в диффузионной области. Допустим первое. Тогда со временем рост величины μ приводит к увеличению расходования реагента, которое превышает его доставку, поскольку эти два фактора существенно различно зависят от температуры. Из-за выгорания реагента процесс постепенно переходит в диффузионную область. Температура перестает возрастать и начинает несколько снижаться, очевидно, до такого уровня, когда $t_x \cdot e^\theta$ будет сравнимым с t_d . Но по причине различия в характере зависимости от температуры констант скорости реакции и диффузии процесс «проскакивает» этот момент, и в зоне реакции устанавливается Θ , которому соответствует $t_x e^{-\theta} > t_d$ (т. е. опять приходим к кинетическому режиму процесса). Затем накапливается реагент, и все происходит сначала аналогичным образом.

Так, в системе осуществляются автоколебания вокруг стационарной точки, которая, очевидно, соответствует значению $\mu \approx 1$ при данных γ и Le . Но эта область параметров не есть область воспламенения, здесь просто в результате периодического подъема температуры и периодического выгорания вещества происходит плавный переход с большего уровня температур на меньший и обратно. Амплитуда колебаний невелика. На ЭВМ просчитан вариант из этой области: $\delta = 0,6314$, $\gamma = 0,1$, $S = 3,5$, $\Theta_n = 1,9$, $\eta_n = 0,6$. Амплитуда колебаний: $\Theta_{min} = 1,075$, $\Theta_{max} = 4,875$. Такой механизм процесса обусловлен тем, что скорость тепловой релаксации в данной области параметров относительно велика, поэтому не происходит срыва теплового баланса в результате накапливания тепла.

Прежде чем рассматривать подробно области автоколебаний вокруг трех стационарных точек и вокруг верхней стационарной точки, поясним, что при $S > \delta$, $S \sim \delta$, $S < \delta$ устанавливается соответственно кинетическая, промежуточная и диффузионная области.

г) В диапазоне $4 < S < S_-$ теоретически могут реализоваться все три области. Покажем это, рассматривая верхнюю границу области. При $\gamma < 0,125$ (т. е. при $\gamma < \gamma_+(S)$) для данного S величина $S_- \gamma$ всегда меньше единицы. Поэтому, когда $S_- > \delta$,

$$(t_r/t_x) < \lambda_r S \gamma \ll 1, \text{ если } Bi_r \rightarrow \infty (\lambda_r \rightarrow 1),$$

т. е. кинетическая область может быть реализована; когда $S_- < \delta$

$$\lambda_r S \gamma < (t_r/t_x) < 1, \text{ если } Bi_r \rightarrow 0 (\lambda_r \rightarrow 0)$$

и диффузионная область также может быть реализована.

д) В диапазоне $S_- < S < S_+$ при $\gamma < 0,125$ и в диапазоне $4 < S < S_+$ при $0,125 < \gamma < 0,146$, рассуждая аналогично, можно показать, что реализуется только диффузионный режим, т. е. это область автоколебаний вокруг верхней стационарной точки — область «горения». Весь процесс здесь определяется скоростью диффузии, а уровень реакции всегда высок, так как времена тепловой релаксации сравнимы со временем химической реакции. Температура поверхности, достигаемая при этом, совершенно не зависит от кинетики реакции и определяется исключительно условиями диффузии и теплоотдачи.

$\gamma S = t_r \lambda_r / t_d \cdot \lambda_r$, откуда для диапазона $4 < S < S_+$ при $\gamma = 0,125$ получаем $\lambda_r / \lambda_d \cdot 0,60 < t_r / t_d < \lambda_r / \lambda_d \cdot 0,809$, а в случае $\gamma = 0,146$ $\lambda_r / \lambda_d \cdot 0,561 < t_r / t_d < \lambda_r / \lambda_d \cdot 0,753$. Аналогично для области $S_- < S < S_+$ при $\gamma = 0,125$ $\lambda_r / \lambda_d \cdot 0,566 < t_r / t_d < \lambda_r / \lambda_d \cdot 0,809$. Численные значения функций $S_+(\gamma)$ и $S_-(\gamma)$ получены на ЭВМ.

Таким образом, в этом интервале S , t_r и t_d — величины одного порядка (хотя тепловая волна релаксации несколько опережает диффузионную), поэтому в системе поддерживается высокий уровень температуры, не позволяющий процессу «потухнуть». Автоколебания обусловлены этим отставанием диффузионной волны.

е) Область автоколебаний вокруг трех стационарных точек ($4 < S < S_-$ при $\gamma < 0,125$) — область периодического воспламенения и потухания с большим диапазоном изменения температур ($\Theta_{max} > \Theta_+$ и $\Theta_{min} < \Theta_-$). S_- — функция, имеющая минимум при $\gamma = 0,125$ и слабо возрастающая при уменьшении γ . (Так, из расчета на ЭВМ $\gamma = 0,125$, $S_- = 4,0$, $\gamma = 0,05$, $S_- = 5,198$). А поскольку в данной задаче принципиально рассматриваются не малые γ , то можно сделать вывод, что этот диапазон S — очень узкая область изменения величины t_r/t_d , существенная особенность которой состоит в принципиально возможном существовании трех стационарных решений, не сильно отличающихся по значениям температур, причем все три решения неустойчивы.

Рассмотрим случай $Bi_r \rightarrow \infty$, $Bi_d \rightarrow \infty$ ($\lambda_r/\lambda_d = 1$). Если взять верхнюю границу диапазона $\lambda_r/\lambda_d \cdot 0,6 < t_r/t_d < \lambda_r/\lambda_d \cdot \gamma S_-$ (т. е. времена диффузии и тепловой релаксации — величины одного порядка), в реакционной зоне будет происходить накопление тепла, так как при таких Bi релаксацион-

ная диффузионная волна будет успевать распространяться раньше, чем последующая волна тепловой релаксации. Однако в начальный момент скорость реакции в кинетическом режиме невелика, поэтому выгорание не будет влиять на развитие процесса и температура будет плавно расти (скорость реакции тоже). Затем происходит воспламенение и переход в диффузионную область. Дальнейший рост скорости реакции будет ограничен влиянием выгорания исходного реагента, как в случае д). Но здесь при снижении температуры до определенного уровня произойдет «потухание», так как времена тепловой релаксации в силу начальных значений параметров в данном диапазоне меньше, чем в случае д). Таким образом, система возвращается в первоначальное состояние (в кинетическую область).

ж) Диапазон изменения параметра $S > S_+$ соответствует случаю, описанному в [2], когда значения δ_{\pm} определяют критические условия воспламенения и потухания, т. е. это область скачкообразного перехода из кинетической области в диффузионную и обратно при квазистационарной концентрации.

Поступила в редакцию 2/II 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Вольперт, С. И. Худяев. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975.
2. Н. Е. Коловертных, С. И. Худяев, А. С. Штейнберг. ФГВ, 1980, 16, 4.
3. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. ЖФХ, 1964, 38, 11.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
5. Tadao Takeno, Kenji Sato. Comb. Flame, 1980, 38, 1.
6. N. N. Semenov. Zeitschr. phys. Chemie, 1928, 48, 571.

УДК 662.215.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ СИЛЬНОРАЗБАВЛЕННЫХ ПОРИСТЫХ ВВ. II. ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОЙ ДОБАВКИ НА СТРУКТУРУ ФРОНТА, ПАРАМЕТРЫ И ВРЕМЯ РЕАКЦИИ

*К. К. Шведов, А. И. Анискин, А. Н. Ильин, А. Н. Дремин
(Черноголовка)*

В работе [1] исследовалось влияние инертных добавок на критические условия распространения детонации и вид зависимости скорости детонации от диаметра заряда в сильноразбавленных пористых ВВ на основе тротила и гексогена. Данная работа — продолжение этих исследований, она посвящена рассмотрению влияния инертных добавок на параметры детонации, структуру фронта детонационной волны и время реакции.

Большинство экспериментов проделано с теми же смесями, что и в [1]. Перечисленные характеристики определялись в основном электромагнитным методом [2].

Влияние инертных добавок на структуру детонационного фронта

Под детонационным фронтом будем понимать ударный фронт и зону химической реакции за ним до состояния Чепмена — Жуге. По структуре детонационного фронта можно судить о процессе детонации и механизме