

вых строк табл. 2 и 3 и формулы (5) и (6), если в качестве u_0 использовать полученное в цитированных работах выражение

$$u_0^2 = \sigma \frac{2\lambda}{c} \left(\frac{cRT_r}{EQ} \right) \rho k \exp \left(-\frac{E}{RT_r} \right),$$

где $\sigma \sim 1$ — численный множитель (например, при $n \leq 2$, $\sigma \approx 1/2$).

Авторы благодарны А. Г. Мержанову и А. К. Филоненко за интерес к работе и ценное обсуждение.

Поступила в редакцию
10/XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев. ФГВ, 1968, 4, 4.
2. А. К. Филоненко, Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Автореф. Второго Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1969, с. 47.
3. А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ПМТФ, 1972, 6, 99.
4. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко и др. ФГВ, 1973, 9, 2, 169.
5. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, 4.
6. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 1.
7. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 100.
8. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 1, 27.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
10. Д. А. Ваганов, С. И. Худяев. ФГВ, 1969, 5, 2.
11. Р. Арис. Оптимальное проектирование химических реакторов. М., ИЛ, 1963.
12. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. Инженерная химия гетерогенного катализа, 1972.
13. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. химии, 1966, 35, 696.
14. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 151.
15. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 3.
16. А. П. Алдушин. ПМТФ, 1974, 3.

УДК 66 : 541.126+532.542

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ПОТОКЕ

А. А. Бутаков, Э. И. Максимов
(Москва)

Закономерности протекания экзотермической реакции в потоке неоднократно исследовались применительно к газовым горелкам и камерам сгорания ракетных двигателей. В случае химического реактора вытеснения, в самом общем виде представляющего собой трубу, по которой движется поток реагирующего вещества, макрокинетические закономерности явлений очень сложны.

Одной из важных задач, стоящих на пути создания высокоэффективных химических реакторов большой мощности, является исследование нестационарных процессов в реакторе вытеснения. Процессы пуска и остановки реактора, выход его на заданный режим, перевод из одного режима в другой в промышленных реакторах могут занимать не-

сколько часов, в течение которых получаемый продукт, как правило, не отвечает предъявляемым к нему требованиям.

В литературе практически нет экспериментальных и теоретических работ, направленных на исследование нестационарных процессов в реакторе вытеснения.

Цель данной работы — изучение процессов установления тепловых режимов в реакторе вытеснения (трубчатом) при заданных начальных условиях, поиск установившихся колебательных режимов, которые были теоретически предсказаны в работе [1], исследование переходных процессов, возникающих при резком изменении скорости потока вещества v_0 и температуры окружающей реактор среды ($T_{об}$).

Исследования проводились на лабораторном трубчатом реакторе (змеевик из нержавеющей трубки длиной 6,3 м с внутренним диаметром 6 мм). Змеевик помещался в цилиндрическом зазоре между двумя коаксиально расположенными теплообменниками, температура которых была одинакова и постоянна по длине. В процессе опытов температуру теплообменников можно было менять в пределах от 30 до 300°C.

По всей длине реакционной трубки на равных расстояниях друг от друга были прикреплены термопары (29 штук) так, что их спаи плотно прилегали к поверхности трубки. Измерение температуры на наружной поверхности трубки оправдано по следующей причине. Поскольку коэффициент теплоотдачи α от стенок трубки к теплообменнику мал $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-4}$ кал/(см²·с·град), теплопередача от стенок реактора к теплообменнику осуществлялась через воздушный промежуток, то критерий Био также мал ($Bi = \alpha r / \lambda \approx 0,10$). Кроме того, характерное время прогрева вещества на два порядка больше характерного времени прогрева стенки трубы. Следовательно, изменением температуры в радиальном сечении трубки можно пренебречь [2]. Реагент в реакционную трубку (реактор) подавался дозатором с электронной стабилизацией расхода.

Для исследований в качестве модельной была выбрана экзотермическая реакция термического разложения динитроксидиэтилнитрамина (дины), растворенного в уксусном ангидриде. Опыты проводились при повышенном давлении (16 атм), которое препятствовало кипению раствора и способствовало растворению выделяющихся в результате реакции газов.

Порядок проведения опытов во время исследования процессов установления тепловых режимов был следующим: при заданных значениях температуры теплообменника ($T_{об}$) и концентрации длины (C_0) в реактор с большой скоростью подавался реагент до тех пор, пока по всей длине трубки не устанавливалась одинаковая температура, равная температуре реагента на входе в реактор ($T_{вх}$). Затем скорость движения реагента практически мгновенно уменьшали до заданной величины v_0 (время, за которое осуществлялся переход к новому значению скорости, не превышало 2 с) и с помощью электронных автоматических потенциометров, к которым были подключены термопары, регистрировали изменение распределения температуры по длине реактора во времени. Граничные условия в процессе опытов поддерживались строго постоянными.

В работе [3] было показано, что в зависимости от $T_{об}$, v_0 , C_0 , в трубчатом реакторе возможен квазиизотермический режим с плавным изменением температуры по длине реактора и небольшими реакционными разогревами и квазиadiaбатический режим, в котором реакция носит самоускоряющийся «взрывной» характер, сопровождаемый резким изменением температуры по длине реактора и большими реакционными разогревами. Были также найдены критические температуры теплообменника ($T_{кр}$), при которых происходят резкие переходы из одного режима в другой.

Исследования, проведенные с целью изучения нестационарных процессов установления тепловых режимов в трубчатом реакторе при заданных начальных условиях, показали, что процесс установления квазиизотермического режима во всем исследуемом диапазоне параметров имеет монотонный характер. Процесс установления квазиadiaбатического режима в зависимости от $T_{об}$, v_0 , C_0 может иметь как монотонный, так и пульсирующий (рис. 1, 2) характер. На рис. 1 показано изменение профиля температур, а на рис. 2 изменение координаты максимального значения температуры в реакторе (координаты горячей точки) и температуры в горячей точке в процессе установления квазиadiaбатического режима при различных значениях $T_{об}$. При монотонном установлении квазиadiaбатического режима горячая точка, двигаясь навстречу потоку вещества, постепенно замедляет скорость своего движения, пока не займет некоторое фиксированное стационарное положение.

На рис. 2 показаны пульсации скорости движения горячей точки, а именно при своем движении навстречу потоку горячая точка, дойдя до некоторого положения (точка M), начинает отходить в обратном направлении (в направлении потока). Достигнув некоторого второго положения (точка N), горячая точка снова начинает двигаться навстречу потоку, проходит свое первоначальное положение (точка M) и, постепенно замедляя скорость своего движения, локализуется на некотором участке реактора. При этом горячая точка может совершать колебательные движения вдоль оси реактора практически без изменения максимальной температуры. На рис. 1 стрелками показана примерная величина амплитуды колебаний горячей точки. Эти колебания в зависимости от $T_{об}$, v_0 , C_0 могут быть быстро затухающими, медленно затухающими и незатухающими.

Исследование влияния $T_{об}$, v_0 , C_0 на частоту колебаний горячей точки показало, что в наибольшей степени частота и форма колебаний зависит от значений $T_{об}$ (рис. 3). Из рис. 3 видно, что с ростом $T_{об}$ происходит увеличение частоты колебаний. Если исходить из формы колебаний температуры в некоторой фиксированной точке реактора, можно заключить, что колебательные движения горячей точки вдоль оси реактора носят релаксационный характер. Исследование амплитуд колебаний горячей точки вдоль оси реактора не представлялось возможным вследствие того, что величина амплитуды соизмерима с расстоянием между термопарами.

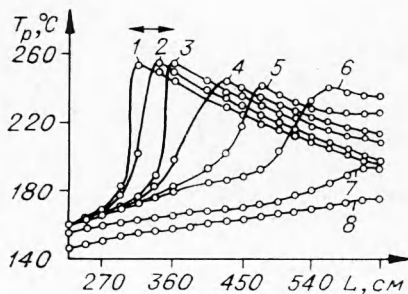


Рис. 1. Процесс установления квазиadiaбатического режима ($C_0=13\%$, $v_0=0,37$ см/с, $T_{об}=170^\circ\text{C}$).

1 — 60, 2 — 53, 3 — 46, 4 — 44, 5 — 42, 6 — 29, 7 — 32, 8 — 27 мин.

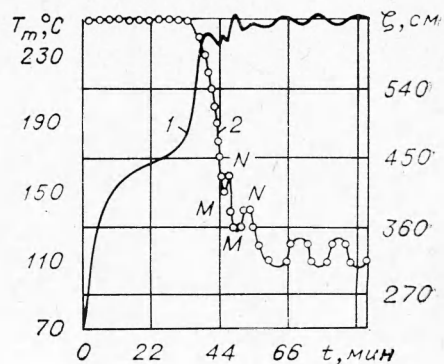


Рис. 2. Изменение максимального значения температуры в реакторе T_m от времени t (1) и изменение координаты максимального значения температуры во времени (2) ($C_0=13\%$, $v_0=0,37$ см/с, $T_{об}=170^\circ\text{C}$).

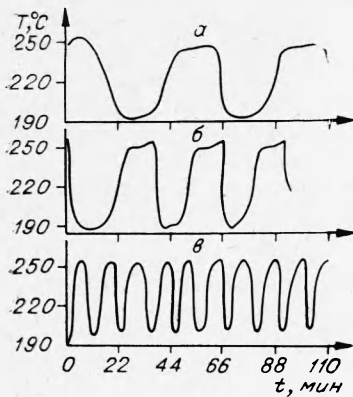


Рис. 3. Изменение температуры в некоторой фиксированной точке реактора, через которую периодически проходит максимум температурного профиля во время колебательных движений вдоль оси реактора ($C_0 = 13\%$, $v_0 = 0,37$ см/с). $T_{об}$, °С: а) 160,5, б) 163, в) 170.

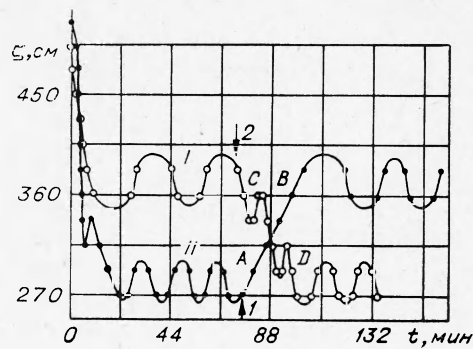


Рис. 4. Изменение координаты горячей точки при резком уменьшении (I) и увеличении (II) скорости течения вещества; $C_0 = 13\%$, $T_{об} = 170^\circ\text{С}$.

$$I - v_{нач} = 0,55 \text{ см/с}, v_{кон} = 0,37 \text{ см/с}; II - v_{нач} = 0,37 \text{ см/с}, v_{кон} = 0,55 \text{ см/с}.$$

Рассмотрим переходные процессы, возникающие в трубчатом реакторе при резком изменении $T_{об}$ и v_0 в области их значений, соответствующих автоколебательному квазиadiaбатическому режиму. В этих опытах изменение v_0 производилось практически мгновенно (менее 2 с), а $T_{об}$ принимало новое стационарное значение за время, не превышающее 5 мин. Результаты этого исследования приведены на рис. 4, 5. Стрелками отмечены моменты времени, в которые было произведено снижение (стрелка I) и повышение (стрелка 2) величин $T_{об}$ и v_0 по сравнению с их начальными значениями.

Из рис. 4, 5 видно, что после резкого уменьшения $T_{об}$ (либо увеличения v_0) горячая точка начинает двигаться в направлении потока вещества (в сторону увеличения значений продольной координаты горячей точки ζ). Это движение горячей точки происходит практически с постоянной скоростью (участок AB). При резком увеличении $T_{об}$ (либо при уменьшении v_0) горячая точка начинает двигаться навстречу потоку, однако в отличие от предыдущего случая это движение носит явно выраженный пульсирующий характер (участок CD).

Если при резком понижении $T_{об}$ новое его значение ниже $T_{кр}$ (т. е. соответствует области существования квазиизотермического режима), то возникает переходный процесс, приводящий к смене квазиadiaбатического режима на квазиизотермический («потухание»). В процессе «потухания» профиль температур сохраняет форму, соответствующую квазиadiaбатическому режиму, а горячая точка при этом движется в направлении потока вещества к выходу

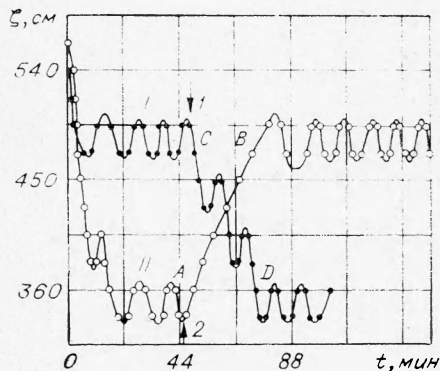


Рис. 5. Изменение координаты максимального значения температуры в реакторе ζ (координаты горячей точки) при резком увеличении (I) и уменьшении (II) температуры теплообменника; $C_0 = 13\%$, $v_0 = 0,37$ см/с. I - $T_{нач} = 163^\circ\text{С}$, $T_{кон} = 169^\circ\text{С}$; II - $T_{нач} = 169^\circ\text{С}$, $T_{кон} = 163^\circ\text{С}$.

ду из реактора со скоростью несколько меньшей скорости потока.

Результаты проведенных экспериментов показали, что наиболее сложными являются процессы, происходящие в трубчатом реакторе при установлении в нем квазиadiaбатического режима. При обсуждении этих результатов будем опираться на теоретические основы теплового взрыва и горения, с которыми процессы в реакторах имеют много общего.

В работах [4, 5] было показано, что в химически реагирующем потоке вещества возможны (при $\gamma = \frac{c_p R T_m^2}{Q E} \ll 1$) два стационарных режима: горение и самовоспламенение (индукционный режим). В нашем случае это соответствует двум подрежимам квазиadiaбатического режима, однако подрежим горения может принципиально отличаться (по распределению температуры вдоль реактора) от указанного в работах [4, 5]. Дело в том, что при движении вещества по реактору температура его вначале повышается за счет передачи тепла от теплообменника. Следовательно, волна горения, движущаяся навстречу потоку вещества, может остановиться не за счет теплоотдачи во вход реактора, а за счет уменьшения температуры вещества в направлении входного сечения. В этом случае температура в реакторе вначале будет увеличиваться медленно (за счет прогрева от теплообменника), а затем быстро (за счет передачи тепла из зоны реакции, находящейся вблизи горячей точки). Поэтому стационарные продольные профили температуры в подрежимах горения и самовоспламенения могут не иметь существенных отличий.

Нестационарные процессы в трубчатом реакторе будут существенно зависеть от того, какой из названных выше стационарных подрежимов в нем устанавливается. Для того чтобы это выяснить, было проведено сравнение расчетных и экспериментальных характеристик процесса.

Во-первых, было проведено сравнение расчетной скорости стационарного горения данного вещества по формуле, полученной в работе [6], со скоростью потока вещества в реакторе

$$u = \sqrt{\sigma \frac{\lambda}{Q\rho} \frac{RT_m^2}{E} K(T_m)}. \quad (1)$$

Здесь $\sigma = 1,1$ (для реакции первого порядка), Q — тепловой эффект реакции в расчете на грамм смеси, λ — эффективный коэффициент теплопроводности ($\lambda = \lambda_b + \lambda_m (S_m/S_b)$, где λ_b — коэффициент теплопроводности вещества, λ_m — металла стенок трубки, S_m — площадь металлических стенок трубки в радиальном сечении, S_b — площадь вещества), T_m — максимальная температура в реакторе, значение которой брали из опыта, E — энергия активации (32 ккал/моль), $K(T_m)$ — константа скорости химической реакции: $K(T_m) = 0,55 \div 2,14 \text{ с}^{-1}$. Кинетические константы были определены термографическим методом [7]. Рассчитанные по (1) значения линейной скорости горения (u) и соответствующие экспери-

Таблица 1

Q , кал/г	T_m , К	v_n , см/с	u , см/с
110	520	0,37	0,03
130	528	0,48	0,04
150	544	0,55	0,06

Таблица 2

$T_{об}$, К	T , мин	$(K(T_{об}))^{-1}$, мин	a/v_n^2 , мин
433	46,2	12,4	0,16
435,5	27,5	9,1	0,12
443	11	5,5	0,1

ментальные скорости потока v_0 приведены в табл. 1. Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что в исследованном диапазоне значений $T_{об}$, v_0 , C_0 в реакторе происходит установление подрежима самовоспламенения ($u/v_0 \ll 1$).

Во-вторых, из классической теории теплового взрыва и горения известно, что в режиме горения период колебаний фронта пламени (в нашем случае период колебаний горячей точки) должен совпадать по порядку величин с a/v_0^2 (a — коэффициент температуропроводности, $v_0 = u$ — линейная скорость горения), а в режиме самовоспламенения период колебаний связан с изменением периода индукции теплового взрыва, который пропорционален $(K(T_m))^{-1}$. Сопоставление экспериментальных значений периодов колебаний с расчетными, приведенное в табл. 2, свидетельствует в пользу того, что в исследуемом диапазоне параметров в трубчатом реакторе устанавливается подрежим самовоспламенения.

На основании проведенных расчетов и сопоставлений вырисовывается следующий механизм развития и установления квазиadiaбатического режима. Вещество, двигаясь по реактору, нагревается за счет тепла, поступающего в него через стенки реактора от теплообменника. Одновременно происходит увеличение выделения тепла за счет химической реакции, которое расходуется на нагревание самого вещества и массивных металлических стенок реактора. Поскольку часть выделяемого тепла идет на нагревание стенок реактора, горячая точка возникает на более далеком от входа в реактор расстоянии, чем в случае тонкостенного реактора. По мере прогрева стенок реактора в осевом направлении за счет выделяющегося в результате реакции тепла происходит движение горячей точки навстречу потоку до некоторого стационарного положения, определяемого $T_{об}$, C_0 и временем пребывания вещества L/v_0 . Таким образом, влияние стенок приводит к «растягиванию» нестационарного процесса установления теплового режима во времени.

Что касается автоколебательных движений горячей точки вдоль оси реактора, то, на наш взгляд, они возникают как следствие трех конкурирующих между собой процессов с близкими к периоду колебаний характерными временами: процессом тепловыделения за счет химической реакции, теплоотводом через стенки реактора в окружающую среду и теплопереносом вдоль оси реактора как по самому веществу, так и по стенкам реактора.

Основные результаты проделанной работы.

1. В исследованном диапазоне значений $T_{об}$, v_0 , C_0 процесс установления квазиизотермического теплового режима в трубчатом реакторе имеет монотонный характер, в то время как процесс установления квазиadiaбатического режима может быть как монотонным, так и пульсирующим.

2. Установлено, что в трубчатом реакторе, работающем в квазиadiaбатическом режиме в зависимости от $T_{об}$, v_0 , C_0 , могут возникать как затухающие, так незатухающие автоколебательные процессы, проявляющиеся в колебательных движениях максимума продольного температурного профиля вдоль оси реактора. Период этих колебаний существенно зависит от температуры окружающей реактор среды.

3. Показано, что как при резком уменьшении v_0 , так и при резком увеличении $T_{об}$ происходит пульсационное движение горячей точки навстречу потоку, в то время как при увеличении v_0 либо уменьшении $T_{об}$ горячая точка сдвигается в направлении потока с постоянной скоростью.

Авторы выражают благодарность В. Г. Абрамову за внимание к работе и ценные советы.

Поступила в редакцию
10/ХІ 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Hlavaček, M. Kubicek. Chem. Eng. Sci., 1970, 25, 10.
2. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ПМТФ, 1964, 3.
3. А. А. Бутаков, Э. И. Максимов. Докл. АН СССР, 1973, 209, 3.
4. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, 4.
5. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 1.
6. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 3.
7. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова. ЖФХ, 1967, 41, 1.

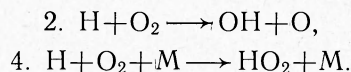
УДК 541.126

ЦЕПНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ ВЫГОРАНИЯ

*В. И. Бабушок, В. А. Бунев,
В. С. Бабкин, Л. А. Ловачев*

(Новосибирск)

В работе [1] сообщается, что при численном анализе схемы окисления водорода, включающей 36 прямых и обратных реакций, было обнаружено явление цепного изотермического взрыва при давлениях выше второго предела, определяемого соотношением $p_2 = 2K_2/K_4$, где K_2 и K_4 — константы скорости элементарных реакций разветвления и обрыва цепей



(Здесь и далее номера реакций соответствуют схеме, принятой в работе [1].) Особенность такого взрыва состоит в том, что он может происходить в зависимости от условий при любых степенях выгорания η^* : сравнительно медленный режим реакции сменяется при $\eta = \eta^*$ быстрым взрывным. Двухстадийный режим окисления выше второго предела обусловлен возможностью изменения знака фактора разветвления ϕ' , учитывающего линейное и квадратичное разветвления и обрыв цепей

$$\phi' = [2K_2 - K_4M] (\text{O}_2) + K_5 (\text{HO}_2). \quad (1)$$

В настоящей работе излагаются результаты дальнейшего, более детального, исследования этого вопроса. Рассматриваются кинетические закономерности протекания реакции окисления водорода при различных давлениях, температурах и составах исходной смеси. Система кинетических уравнений для определения концентраций H , OH , O , HO_2 , H_2O_2 , H_2 , O_2 , H_2O , как и ранее [1], решалась на ЭВМ по методу [2]. Считалось, что эффективность третьей частицы M в тримолекулярных реакциях одинакова для всех компонентов смеси. Постановка задачи соответствует изотермической реакции, идущей в сосуде постоянного объема. Процесс окисления начинается при мгновенном нагреве исходной смеси до температуры реакции. Концентрации всех промежуточных компонентов реакции в начальный момент времени принимались равными нулю.

Из работы [1] следует, что при постоянных давлении и составе смеси двухстадийный режим окисления водорода имеет место в определенном температурном интервале от T_{\min} до T_{\max} , а сам цепной изотермический взрыв можно охарактеризовать величинами η^* , ϕ_{\max} , τ_b . Здесь η^* — критическая степень выгорания, при которой начинается