

Ниспадающая ветвь кривой зависимости скорости пламени от размера частиц объясняется увеличением скорости оседания частиц с увеличением их размера. Уменьшение времени пребывания частицы в зоне прогрева приводит к спаду скорости распространения пламени. При некотором критическом размере частицы вообще не успевают прогреться до температуры воспламенения в предпламенной зоне даже при сколь угодно малой скорости пламени относительно газа и распространение пламени вверх по взвеси становится невозможным.

Зависимость скорости распространения пламени от массовой концентрации (см. рис. 2, 2) в области низких концентраций ведет себя как  $\sqrt{V}$ , что соответствует кондуктивному механизму распространения пламени. С увеличением концентрации возрастает радиационный вклад в прогрев частиц и зависимость становится более сильной. При соотношении массовых потоков частиц и газа, равном стехиометрическому (что достигается при массовой концентрации частиц меньшей стехиометрической вследствие разности в скоростях частиц и газа), расчетная скорость достигает максимума, а затем начинает падать.

В заключение интересно отметить, что, воспользовавшись понятием «нормальной» скорости распространения пламени аналогично горению газовых смесей, т. е. разделив наблюдаемую скорость пламени в трубе на отношение площади поверхности пламени к площади его основания (приблизительно равное 2), получим также и хорошее количественное согласование теории и эксперимента. Однако, ввиду того, что в газозвзвесах ширина фронта пламени на несколько порядков превосходит таковую в газах, а также существенную роль играет радиационный прогрев, прямая аналогия представляется неоправданной.

*Поступила в редакцию  
19/II 1979*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Н. Румапов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1971, 201, 1.
2. О. М. Тодес, А. Д. Гольцикер, Я. Г. Горбульский. Докл. АН СССР, 1972, 205, 5.
3. Г. Е. Озерова, А. М. Степанов. ФГВ, 1973, 9, 5.
4. Л. А. Клячко.— В сб.: Ф. А. Цандер и современная космонавтика. М., Наука, 1976.
5. О. М. Тодес, К. К. Ионушас, А. Д. Гольцикер.— В сб.: Горючесть веществ и химические средства пожаротушения. М., ВНИИПО, 1976.
6. Л. А. Клячко. ФГВ, 1969, 5, 3.
7. Э. М. Спэрроу, Р. Д. Сесс. Теплообмен излучением. Л., Энергия, 1971.
8. Р. Эдвардс, Р. Бойко. Тр. Америк. о-ва инж.-мех., Сер. С. Теплопередача, т. 84, № 4, 1967.
9. G. N. Plass. Applied Opt., 1964, 3, 7.
10. Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесики др. ФГВ, 1974, 10, 5.
11. М. Н. Оцпсик. Сложный теплообмен. М., Мир, 1976.
12. H. M. Cassel, I. Liebman. Comb. and Flame, 1963, 7, 1.
13. I. Liebman, J. Corry, H. E. Perlee. Comb. Sci. Techn., 1972, 5, 21.

#### ПРОТЕКАНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В УСЛОВИЯХ ЛИНЕЙНОГО НАГРЕВА

*В. Т. Гонтковская, Н. И. Озерковская, В. В. Барзыкин,  
С. В. Пестриков  
(Черноголовка)*

Основой для разработки и обоснования различных схем определения кинетических параметров по экспериментальным данным, полученным при изучении какого-либо неизотермического процесса, всегда является решение прямой задачи о развитии изучаемого процесса. Для термиче-

ского анализа — это задача о программированном нагреве вещества, в котором происходит то или иное превращение.

Рассмотрению простых реакций посвящено большое количество работ (см., например, [1—3] и цитированную в них литературу). Сложные реакции исследованы значительно меньше. Особенности протекания двух параллельных реакций изучены в [4]. В работе [5] рассмотрены две последовательные реакции без учета теплообмена реакционного объема с окружающей средой. Такое описание процесса, как было показано в [3] на примере одной простой реакции, не может считаться удовлетворительным во всей области изменения параметров как для эндотермических, так и для экзотермических реакций.

В настоящей работе исследован химический процесс, в котором исходное вещество превращается в конечный продукт в две последовательные стадии по схеме:



$$k_i = k_i^0 \exp(-E_i/RT), \quad i = 1, 2.$$

Здесь  $k_i^0$ ,  $E_i$  — предэкспонент и энергия активации  $i$ -й реакции;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура; учитывается теплообмен с окружающей средой:  $Q_1$  и  $Q_2$  — тепловые эффекты реакций. Предполагается, что обе реакции экзотермические, градиенты температуры и концентраций в объеме отсутствуют.

Процесс (1) описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\eta_1}{dt} = -k_1^0 \exp(-E_1/RT) \eta_1, \quad (2)$$

$$\frac{d\eta_2}{dt} = -k_2^0 \exp(-E_2/RT) \eta_2 + k_1^0 \exp(-E_1/RT) \eta_1,$$

$$c\rho \frac{dT}{dt} = \sum_{j=1}^2 Q_j k_j^0 \exp(-E_j/RT) \eta_j - (T - T_c) \alpha \frac{S}{V}$$

с начальными условиями

$$T = T_c = T_n, \quad \eta_1 = 1, \quad \eta_2 = 0.$$

Здесь  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — относительная концентрация веществ  $M$  и  $L$ , концентрация  $N$ , равная  $\eta$ , определяется из условия материального баланса

$$\eta_1 + \eta_2 + \eta = 1;$$

$c$  — удельная теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $S$  и  $V$  — поверхность и объем реакционного сосуда;  $T_n$  — начальная температура;  $T_c$  — температура среды, меняющаяся во времени  $t$  по линейному закону  $T_c = T_n + wt$ ;  $w$  — скорость нагрева.

Введем безразмерные переменные и параметры:

$\Theta_c = E(T_c - T_*)/RT_*^2$ ,  $\Theta = E(T - T_*)/RT_*^2$ ,  $\Theta_n = E(T_n - T_*)/RT_*^2$  — температура среды, образца и начальная температура соответственно;  $\Omega = c\rho w \exp(E/RT_*)/Qk_0$  — скорость нагрева;  $\beta = RT_*/E$ ;  $\sigma_j = E_j/E$ ;  $k_j' = k_j^0 \exp[(1 - \sigma_j)/\beta]/k_0$ ;  $q_j = Q_j/Q$  ( $j = 1, 2$ );  $\gamma = c\rho RT_*^2/QE$ . В качестве масштабной берется критическая температура теплового взрыва  $T_*$  реакции с параметрами

$$E = \max(E_1, E_2), \quad k_0 = \begin{cases} k_2^0, & \text{если } E = E_2, \\ k_1^0, & \text{если } E = E_1 \end{cases}$$

$$Q = Q_1 = Q_2$$

в статических условиях без учета выгорания. Определяется она из условия

$$Se = Qk_0EV \exp(-E/RT_*)/\alpha SRT_*^2 = 1/e.$$

Введем обозначения:

$$K_j = k_j' \exp [\sigma_j \Theta / (1 + \beta \Theta)] \quad (j = 1, 2),$$

$$\Delta \Theta = \Theta - \Theta_c,$$

тогда система (2) перепишется в виде

$$\begin{aligned} \Omega \frac{d\eta_1}{d\Theta_c} &= -\gamma K_1 \eta_1, \\ \Omega \frac{d\eta_2}{d\Theta_c} &= \gamma (K_1 \eta_1 - K_2 \eta_2), \\ \Theta \frac{d\Theta}{d\Theta_c} &= \sum_{j=1}^2 q_j K_j \eta_j - \Delta \Theta \cdot e. \end{aligned} \quad (3)$$

Начальные условия:

$$\Theta = \Theta_c = \Theta_n, \quad \eta_1 = 1, \quad \eta_2 = 0.$$

Система (3) анализировалась численным методом в широком диапазоне изменения параметров  $\Omega$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma_j$ ,  $k_j'$ . Параметр  $\beta$  не варьировался, так как зависимость от него слабая. Тепловые эффекты реакций полагались равными между собой. Начальная температура выбиралась таким образом, чтобы в реакционном объеме до начала заметного тепловыделения за счет химической реакции успевал установиться квазистационарный режим. При таком выборе  $\Theta_n$ , очевидно, не влияет на развитие процесса.

Ниже будут проанализированы особенности протекания процесса для случаев:

- 1)  $K_1 = K_2$ ; 2)  $K_1 > K_2$ ; 3)  $K_1 < K_2$ .

1. В первом случае на термограмме один пик температурного отклонения (рис. 1, а). В точке максимума концентрация промежуточного продукта L равна концентрации M, концентрация конечного продукта N в этой точке  $\eta = 1 - 2\eta_1$ . Таким образом, термограммы двух последо-

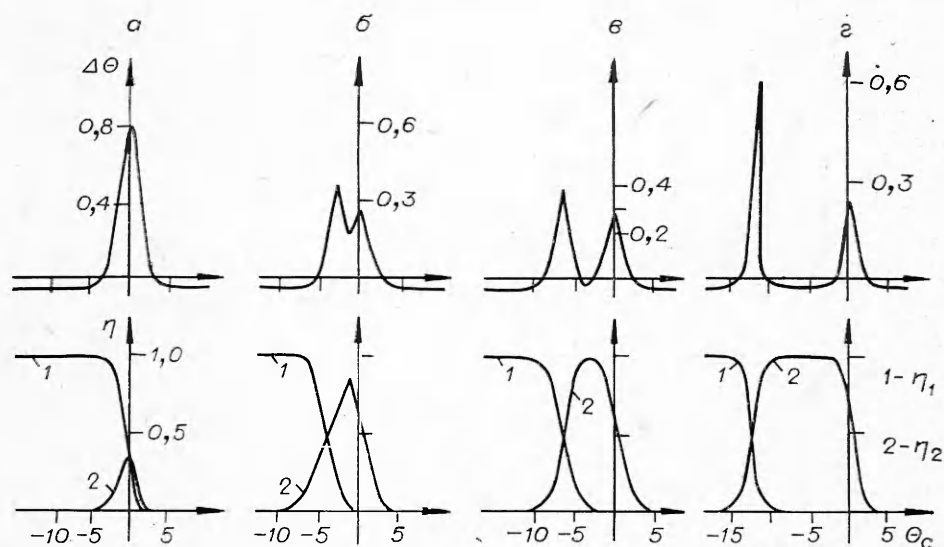


Рис. 1. Термограммы двух последовательных реакций с параметрами  $\gamma=0,05$ ,  $\beta=0,03$ ,  $\Omega=0,1$  при значениях  $E_1/E_2$  ( $k_1^0 = k_2^0$ ):

а) 1; б) 0,9; в) 0,8; г) 0,6.

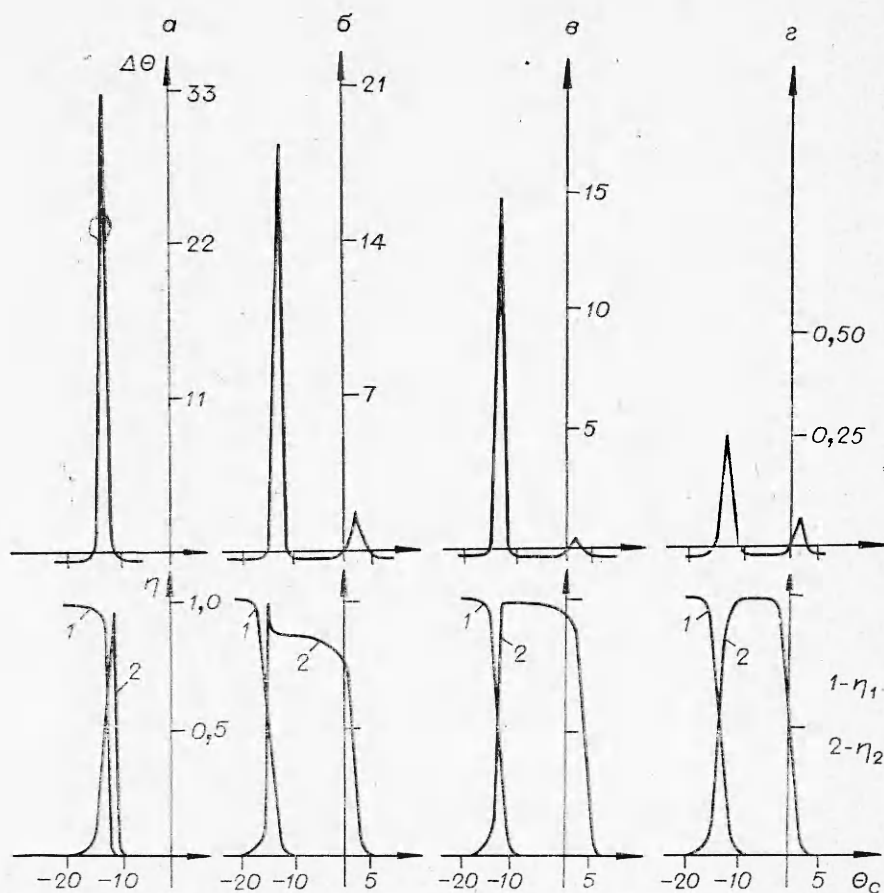


Рис. 2. Термограммы реакции ( $\gamma=0,05$ ,  $\beta=0,03$ ,  $E_1/E_2=0,6$ ,  $k_1^0 = k_2^0$ ), при различных скоростях нагрева  $\Omega$ :  
а) 0,56; б) 0,5; в) 0,3; г) 0,05;

вательных реакций, константы скоростей которых равны между собой, не отличаются от термограммы реакции, протекающей в одну стадию.

2. Термограмма в случае  $K_1 > K_2$  показывает два термических эффекта (рис. 1, б — г). Максимум концентрации промежуточного продукта достигается при  $\Theta_c$ , соответствующей минимуму на кривой  $\Delta\Theta(\Theta_c)$ . Когда  $K_1/K_2$  больше некоторой постоянной, между пиками возникает квазистационарный участок, где не происходит химических превращений. После окончания первой реакции система вторично инертно прогревается. Затем начинается вторая стадия (см. рис. 1, г). Здесь две отдельно идущих реакции  $M \rightarrow L$ ,  $L \rightarrow N$ , каждая из которых характеризуется своим термическим эффектом.

Влияние скорости нагрева на вид термограммы для этого случая отражено на рис. 2. Особенность развития процесса в случае сильноэкзотермических реакций состоит в резкой смене режимов при изменении скорости нагрева. При малых  $\Omega$  наблюдаются незначительные саморазогревы, начиная с некоторого критического  $\Omega_{кр}$  — тепловой взрыв. Каждая из реакций характеризуется своей критической скоростью нагрева:  $\Omega'_{кр}$ ,  $\Omega''_{кр}$ . При  $\Omega > \Omega''_{кр}$  на термограмме один пик температурного отклонения (рис. 2, а). Когда  $\Omega < \Omega''_{кр}$  — на термограмме два пика температурного отклонения, разделенных квазистационарным участком (рис. 2, б — г).

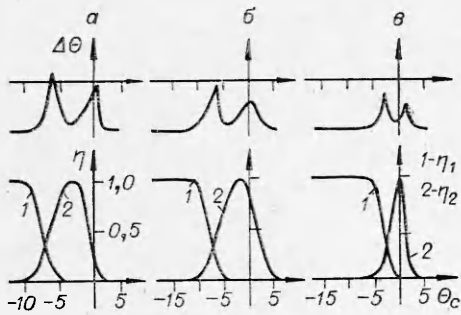


Рис. 3. Термограммы сильно разбавленного вещества ( $E_1/E_2=0,8, k_1^0=k_2^0, \gamma=0,5, \beta=0,03$ ) при  $\Omega$ , равной 0,5 (а), 1 (б), 5 (в).

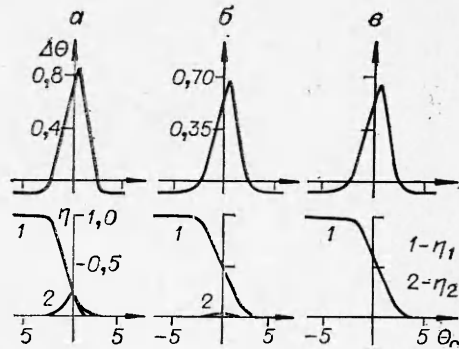


Рис. 4. Термограммы двух последовательных реакций ( $\gamma=0,05, \beta=0,03, \Omega=0,1, k_1^0=k_2^0$ ) при отношении  $E_2/E_1$ , равном 1 (а), 0,9 (б) и 0,8 (в).

При разбавлении исходного вещества инертным условия для теплового взрыва ухудшаются. Существует такая пропорция разбавления, при которой теплового взрыва не происходит. Математически к вырождению теплового взрыва приводит увеличение параметра  $\gamma$ . В [2] дается оценка величины  $\gamma$ , при которой наступает полное вырождение теплового взрыва и понятие критической скорости нагрева теряет смысл. В области полного вырождения теплового взрыва для реакции 2 на термограмме наблюдается два пика температурного отклонения при любой скорости нагрева (рис. 3).

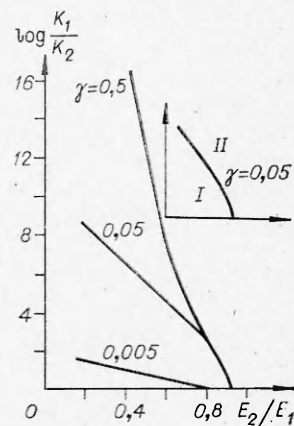
3. Рассмотрим случай  $K_1 < K_2$ : на термограмме один пик температурного отклонения (рис. 4). Концентрация промежуточного продукта не успевает накопиться до значительной величины. Например, для  $\sigma = 0,9$   $\max \eta_2 = 0,027$ , а для  $\sigma = 0,8$   $\max \eta_2 = 0$ , т. е. скорости накопления и расходования промежуточного продукта приблизительно можно считать равными. Это позволяет применить метод квазистационарных концентраций, который существенно упрощает исходную систему уравнений. В данном случае можно считать, что реакция идет по схеме  $M \rightarrow N$ . Превращение исходного продукта в конечный происходит с элементарными константами первой реакции  $k_1^0, E_1$  и суммарным тепловым эффектом  $Q = Q_1 + Q_2$ .

Граница применения метода квазистационарных концентраций в зависимости от отношения энергий активации и предэкспоненциальных множителей стадий представлена на рис. 5. При фиксированных  $\gamma, \beta, \Omega$  под кривой в области I применим метод квазистационарных концентраций, т. е.  $M \rightarrow N$ . Над кривой в области II реакция протекает в две последовательные стадии  $M \rightarrow L \rightarrow N$ . Положение границы, разделяющей схемы превращения, сильно зависит от параметра  $\gamma$ . Таким образом, для любого  $K = K_1/K_2$  существует такая пропорция разбавления, при которой процесс протекает квазистационарно.

Площадь общего термического эффекта при протекании последовательных реакций пропорциональна суммарному тепловому эффекту всех реакций

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\Delta\theta + \Omega/e) d\theta_c = \frac{\Omega}{c^* \gamma} \sum_{i=1}^N Q_i,$$

Рис. 5. Граница применения метода квазистационарных концентраций для различных значений  $\gamma$ .



где  $N$  — число реакций. Квазистационарное запаздывание равно  $\Omega/\epsilon$ . В том случае, когда пики температурного отклонения разделены квазистационарным участком, площадь первого термического эффекта пропорциональна  $Q_1$ , а площадь второго —  $Q_2$  и т. д.

Поступила в редакцию  
23/1 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Šestak, V. Šatava, W. W. Wendlandt. *Thermochim. Acta*, 1973, 7, 333.
2. A. G. Merzhanov, V. V. Barzykin a. o. *Thermochim. Acta*, 1977, 21, 301.
3. V. V. Barzykin, V. T. Gontkovskaya a. o. *Thermal analysis (proceedings fourth JSTA, Budapest, 1974)*. V. 1. 1975.
4. В. Т. Гонтковская, Н. И. Озерковская и др. *ФГВ*, 1978, 14, 6.
5. K. Heide, G. Kluge a. o. *Thermal analysis (proceedings fourth JSTA, Budapest, 1974)*. V. 1. 1975.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ЧАСТОТЫ СОБСТВЕННЫХ ПРОДОЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ГАЗА В КАМЕРЕ СГОРАНИЯ

В. И. Фурлетов

(Москва)

Для приближенной оценки частоты собственных продольных колебаний газа в камере сгорания предложена формула [1]

$$f = kt_r^{-1} = k \left( 2 \int_0^l \frac{cdx}{c^2 - v^2} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где  $t_r$  — время пробега звукового импульса по камере в прямом и обратном направлениях;  $x$  — координата вдоль оси камеры;  $l$  — длина камеры;  $v$  — местная скорость течения;  $c$  — местная скорость звука. Течение газа предполагается одномерным. Величина коэффициента  $k$  зависит от граничных условий и номера моды колебаний. Для камеры акустически открытой (или закрытой) с обоих концов  $k = n$ ,  $n$  — номер моды колебаний,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Для камеры, у которой один конец закрыт, а другой открыт,  $k = 2n - 1$ .

Формула (1) не учитывает некоторых свойств течения и процесса горения газа в камере, приводящих к усилению или затуханию колебаний и к изменению их частоты, а именно: отличие граничных условий, соответствующих акустически открытому или закрытому концу камеры, поглощение и генерацию волновой энергии в зоне горения [2].

В связи с этим представляется целесообразным сравнить результаты численного решения задачи на собственные значения о распространении продольных колебаний газа в камере с результатами, полученными по формуле (1). В настоящей работе это сравнение проводится применительно к условиям, характерным для камеры сгорания с критическими условиями течения на ее концах.

**Постановка задачи.** Рассмотрим одномерное течение газа в камере сгорания. Выделим характерные участки (рис. 1). Горение газа происходит на участке II. Предполагается, что в сечении  $x_0$  находятся стабилизаторы пламени, являющиеся источником гидравлических потерь. Параметры течения газа на участках I и III остаются постоянными.