

Таким образом, данное исследование показывает, что для правильного предсказания скорости термохимического разрушения необходимо корректно моделировать энергетику так называемого механического уноса дисперсного наполнителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Никитин, Ф. Б. Юревич.— В кн.: Тепло- и массоперенос. Т. 2, ч. 2. Минск: ИТМО АН БССР, 1972.
2. Ю. В. Полежаев, Ф. Б. Юревич. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976.
3. К. Г. Омельченко, М. В. Савелов, В. П. Тимошенко. ТВТ, 1974, 12, 4, 261.
4. А. М. Гришин. Математическое моделирование некоторых нестационарных аэротермохимических явлений. Томск: Изд-во ТГУ, 1973.
5. Ю. А. Душин. Работа теплозащитных материалов в горячих газовых потоках. Л.: Химия, 1968.
6. Ф. Б. Юревич, М. Н. Ролин. ИФЖ, 1971, 20, 1, 70.
7. Кларк. Тр. Амер. общ. инж.-мех. Сер. С. Теплопередача, 1972, 94, 4, 13.
8. Ленгелле. РТК, 1970, 8, 11, 85.
9. Араи. РТК, 1979, 17, 6, 103.
10. Л. С. Лейбензон.— В кн.: Подземная гидрогазодинамика. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
11. Патент США 2351390 (1944); Chem. Abstracts, 1944, 38, 5228.
12. Г. П. Дульнев, Ю. П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974.
13. А. М. Гришин, А. С. Якимов, В. Л. Миков. ФГВ, 1981, 17, 2, 13.
14. А. С. Якимов.— В кн.: Исследование по гидродинамике и теплообмену. Новосибирск: Наука, 1976.

Поступила в редакцию 3/1 1985

К ТЕОРИИ ТЕПЛООВОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛН МНОГОСТАДИЙНЫХ РЕАКЦИЙ, ОПИСЫВАЕМЫХ ПРОСТЫМИ БРУТТО-СХЕМАМИ

Е. А. Некрасов, А. М. Тимохин

(Томск)

Простые брутто-схемы многостадийного химического превращения в волне горения постоянно вызывают пристальное внимание исследователей. Допуская приближенное аналитическое решение или подробный параметрический анализ на ЭВМ, такие схемы позволяют выделить наиболее характерные режимы распространения фронта, отражающие главные особенности реальных процессов химического реагирования в зоне горения.

Основы теории стадийного горения для брутто-схем заложены в работах [1, 2] применительно к последовательной реакции



в газе и газифицирующих системах. Согласно [1, 2], механизм распространения сложных реакций можно изучать, сравнивая соответствующие одностадийные скорости и температуры горения. Асимптотический анализ распространения реакции (1) в газе и конденсированной среде, подтвердивший выводы [1], выполнен в [3, 4]. Волновые режимы протекания многостадийной последовательной реакции рассмотрены в [5].

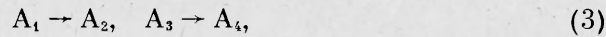
Дальнейшие исследования по стадийному горению [6—11] посвящены параллельным реакциям



Принципиальное значение имеют результаты работ [7, 8], в которых предсказана неединственность стационарных режимов распространения фронта кинетической природы, обусловленная конкуренцией путей превраще-

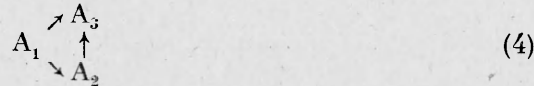
ния $A_1 \rightarrow A_2$ и $A_1 \rightarrow A_3$. Экспериментально кинетическая неединственность наблюдалась при горении гибридных систем с твердофазными продуктами [12, 13]. Ее диффузионная модель рассмотрена в [14].

В цитируемых выше работах предполагалась экзотермичность всех стадий схем (1), (2). Роль эндотермичности рассмотрена в [15—18]. Наряду с параллельной схемой [16] оказалось, что неединственность возможна при последовательном превращении вещества со второй эндотермической реакцией. В последнем случае множественность имеет тепловую природу как при распространении фронта с теплотерями [19, 20] и в конденсированных смесях горючее + инерт [21, 22]. Ее происхождение вызвано различием между скоростями тепловыделения в ведущей реакции $A_1 \rightarrow A_2$ и поглощения тепла стадией $A_2 \rightarrow A_3$ или инертным компонентом. В результате ведущая реакция может определяться как собственной температурой горения (режим отрыва), так и конечной, отвечающей режиму слияния¹. Тепловая неединственность обнаружена также в близком к (1) случае независимых стадий



более медленная из которых протекает с поглощением тепла [18].

Настоящая работа посвящена анализу закономерностей стационарного распространения последовательно-параллельной реакции, схема которой



включает в себя в качестве отдельных звеньев схемы (1) — (3). Реакция (4), с одной стороны, представляет простейшую модель достаточно распространенного на практике взаимодействия параллельных стадий, а с другой, позволяет установить некоторые общие критерии определения характерных режимов горения. Конкретно схема (4) может описывать, например, горение угля [23, 24] и смесей переходных металлов с бором [25, 26].

Уравнения стационарного распространения волны реакции (4) в гомогенной конденсированной среде имеют вид

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} - u \frac{dT}{dx} + \frac{Q_1}{c} a_1 k_1(T) + \frac{Q_2}{c} a_1 k_2(T) + \frac{Q_3}{c} a_2 k_3(T) = 0, \quad (5)$$

$$u \frac{da_1}{dx} = -a_1 [k_1(T) + k_2(T)], \quad (6)$$

$$u \frac{da_2}{dx} = a_1 k_2(T) - a_2 k_3(T). \quad (7)$$

Граничные условия

$$x = -\infty: \quad T = T_0, \quad a_1 = 1, \quad a_2 = 0, \quad dT/dx = 0,$$

$$x = \infty: \quad T = T_K, \quad a_1 = a_{1K}, \quad a_2 = a_{2K}, \quad dT/dx = 0.$$

Здесь x , T_0 , T , T_K — координата, начальная, текущая и конечная температуры в волне горения; a — температуропроводность; c — теплоемкость; a_1 , a_2 , a_3 — текущие концентрации исходного, промежуточного и конечного продуктов ($a_1 + a_2 + a_3 = 1$); a_{iK} — конечные значения концентраций реагентов; Q_i , $k_i(T) = k_{i0} \exp(-E_i/RT)$ — тепловые эффекты и константы реакций $A_1 \rightarrow A_3$ ($i=1$), $A_1 \rightarrow A_2$ ($i=2$), $A_2 \rightarrow A_3$ ($i=3$). $Q_1 = Q_2 + Q_3$; R — газовая постоянная; k_{i0} , E_i — предэкспоненты и энергии активации; u — скорость горения.

Задача (5) — (7) имеет первый интеграл

$$\frac{dT}{dx} = \frac{u}{a} \left[T - T_0 - \frac{Q_1}{c} (1 - a_1) + \frac{Q_1 - Q_2}{c} a_2 \right]. \quad (8)$$

¹ В этом смысле задачи [21, 22] можно отнести к теории стадийного горения как пример физической стадийности переноса тепла в реагирующей системе.

который будет использоваться в дальнейшем вместо уравнения теплопроводности.

Граничные условия в (5) — (7) записаны с учетом возможной незавершенности взаимодействия, поскольку равновесное состояние конечного продукта $T_K = T_1 = T_0 + Q_1/c$, $a_{1K} = a_{2K} = 0$, $a_{3K} = 1$ реализуется при $T_1 \geq T_*$. Величина $T_* \geq T_0$ имеет смысл температуры закалки (обрезки), ниже которой реакция протекает с пренебрежимо малой скоростью. В случае $T_1 < T_*$ ($Q_1 < 0$) равновесие не достигается. Фронт горения распространяется в режиме отрыва за счет реакции $A_1 \rightarrow A_2$ с перегревом вещества до температуры $T_2 = T_0 + Q_2/c$ и закалкой продуктов неполного превращения. Значение температуры закалки можно оценить путем замены T_0 на T_* из условия невырожденности стационарной волны горения [27]. Это условие требует экспоненциально малость отношения времен реакции при максимальной и начальной температурах $\ln^{-1}[t_p(T_0)/t_p(T_m)] \ll 1$, откуда при фиксированном значении логарифма следует, что для каждой реакции в (4) будет своя T_* . Для достаточно активированных реакций влиянием указанного фактора можно пренебречь, используя в качестве T_* одно значение.

Предполагая также окончание реакции $A_1 \rightarrow A_2$ к моменту закалки, оценим глубину фиксации продуктов в точке T_* . Приравняв нулю правую часть (8), получим

$$a_{1\Phi} = 0, \quad a_{2\Phi} = (T_* - T_1) \frac{c}{Q_2 - Q_1}, \quad a_{3\Phi} = 1 - a_{2\Phi}.$$

Строго говоря, эти соотношения справедливы только для реакции нулевого порядка [17]. В реакции первого порядка a_1 и a_2 обращаются в нуль одновременно. Однако в рассматриваемом случае распространения фронта в режиме отрыва значения a_1 при $a_2 \rightarrow 0$ и $T \rightarrow T_K$ существенно меньше a_2 , что обеспечивает достаточную точность сделанного приближения.

Завершая формулировку задачи, выпишем решение линеаризованной системы (6) — (8) в окрестности особой точки $(T_K, 0, a_{2K})$

$$\begin{aligned} a_2(a_1) &= a_{2K} + \alpha_1 a_1 + M a_1^{\lambda_2/\lambda_1}, \quad T_K = T_1 + (Q_2 - Q_1) a_{2K}/c, \\ T(a_1) &= T_K + \left(\frac{Q_2 - Q_1}{\lambda_1 - 1} \alpha_1 - \frac{Q_1}{\lambda_1 + 1} \right) \frac{a_1}{c} + \frac{Q_2 - Q_1}{\lambda_2 + 1} c^{-1} M a_1^{\lambda_2/\lambda_1}, \\ \alpha_1 &= \frac{k_2(T_K) + \alpha_2 Q_1/(\lambda_1 + 1)}{k_3(T_K) - k(T_K) + \alpha_2(Q_2 - Q_1)/(\lambda_1 + 1)}, \quad a_{2K} = \begin{cases} 0, & T_1 \geq T_* \\ a_{2\Phi}, & T_1 < T_* \end{cases}, \\ k(T_K) &= k_1(T_K) + k_2(T_K), \quad \alpha_2 = a_{3K} E_3 k_3(T_K)/(RT_K^2 c), \\ \lambda_1 &= k(T_K) a/u^2, \\ \lambda_2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{a k_3(T_K)}{u^2} - 1 \right) + \left[\frac{1}{4} \left(\frac{a k_3(T_K)}{u^2} - 1 \right)^2 + \frac{a k_3(T_K)}{u^2} + (Q_2 - Q_1) \alpha_2 \frac{a}{u^2} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $\lambda_1 \neq \lambda_2$ — положительные корни соответствующего характеристического уравнения. Частный случай $\lambda_1 = \lambda_2$ не рассматривается. Параметр наклона интегральной кривой в особой точке M подлежит определению наряду со скоростью горения u .

Уравнения (9) необходимы для реализации численного метода решения рассматриваемой двухпараметрической задачи [18] и для определения области существования режимов распространения реакции (4) через промежуточную стадию $A_1 \rightarrow A_2$ с перегревом вещества во фронте. Искомая область ограничена неравенствами

$$Q_2 > Q_1 > 0, \quad Q_2/Q_1 > \frac{k_3(T_K) - k_1(T_K)}{k_2(T_K)}, \quad (10)$$

следующими из условия $dT(T_K, 0)/da_1 > 0$, выполнение которого обеспечивается положительностью множителя у линейного члена в выражении для $T(a_1)$. При $Q_1 < 0$ величина $dT(T_K, 0)/da_1$ всюду положительна, а профиль температуры адиабатической волны горения всегда будет

иметь максимум. Невыполнение (10) при $Q_1 > 0$ соответствует волне горения с монотонным распределением температуры.

Задача (6) — (9) решалась на БЭСМ-6 в безразмерных переменных

$$\Theta = \frac{E}{RT_R^2}(T - T_R), \Theta_0 = \frac{E}{RT_0^2}(T_0 - T_R), \gamma = \frac{RT_0^2 c}{EQ_1},$$

$$\beta = RT_R/E, \sigma_i = E_i/E, q = Q_2/Q_1, \omega = u/u_*,$$

$$u_*^2 = ak_1(T_R), z_1 = \frac{k_2(T_R)}{k_1(T_R)} = \frac{k_{20}}{k_{10}} \exp\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\beta}\right),$$

$$z_2 = \frac{k_2(T_R)}{k_1(T_R)} = \frac{k_{30}}{k_{10}} \exp\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\beta}\right), E = E_1 + E_2 + E_3.$$

Среднее время счета одного варианта составляло 3 мин. Результаты расчетов представлены в виде зависимостей скорости горения от теплокинетических параметров элементарных реакций в сравнении с одностадийными скоростями

$$\omega_1^2 = \frac{\gamma}{\sigma_1}, \omega_{12}^2 = \frac{\gamma}{\sigma_2} z_1, \omega_{22}^2 = \frac{\gamma}{\sigma_3} z_2, \quad (11)$$

$$\omega_{11}^2 = \frac{\gamma}{\sigma_2} \left(1 - \frac{\beta}{\gamma}(1 - q)\right)^2 \frac{k_{20}}{k_{10}} \exp\left[\frac{\sigma_1}{\beta} - \frac{\sigma_2}{\beta(1 - \beta/\gamma(1 - q))}\right], \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = 1.$$

Величина ω_1 соответствует протеканию реакции (4) по одностадийному маршруту $A_1 \rightarrow A_3$. Параллельная режиму ω_1 группа стадийных скоростей $\omega_{11}, \omega_{12}, \omega_{22}$ включает режимы отрыва, слияния и управления [1, 2] при взаимодействии через образование промежуточного продукта A_2 . Значения $\omega_1, \omega_{12}, \omega_{22}$ определяются конечной температурой $\Theta_R = \Theta_0 + 1/\gamma$, а ω_{11} — температурой горения промежуточной стадии $\Theta_2 = \Theta_0 + q/\gamma$, ($\Theta_1 > \Theta_*$). Структуры волн горения не приводятся, так как они определяются введенными одностадийными скоростями и в настоящее время достаточно подробно изучены.

В ходе решения задачи осуществлялся контроль за отсутствием влияния температуры обрезки Θ_* на скорость горения путем проведения повторных расчетов с другими значениями Θ_* . Такое влияние имело место лишь при стремлении к нулю энергии активации ведущей стадии, когда переставало выполняться приближение узкой зоны реакции Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого, на основе которого вычислены одностадийные скорости (11). В последнем случае источник тепловыделения принимает П-образный вид, зависящий от Θ_* . К этому необходимо добавить, что в силу определенного произвола в выборе Θ_* , ограниченного лишь условием невырожденности [27], уравнения для глубины фиксации имеют оценочный характер, не влияющий, однако, на скорость и структуру фронта в активированных режимах горения.

На рис. 1 ($\Theta_0 = -10, \Theta_* = -8, \Theta_R = 0, \gamma = 0,1, \beta = 0,09, q = 0,5, \sigma_3 = 0,2, k_{20}/k_{10} = 10^3, k_{30}/k_{10} = 0,1$) (1) и 1,0 (2)) показано изменение скорости горения в общем случае, когда каждая из реакций (4) достаточно экзотермична и может распространяться в самоподдерживающемся режиме. Видно, что скорость фронта всегда близка к одному из характерных значений (11). Причем из параллельных волн реализуется идущая с большей скоростью. Переход с одного параллельного режима на другой происходит при равенстве ω среднему значению из группы стадийных скоростей, поскольку именно оно определяет скорость и режим распространения волны последовательной реакции [1]. На рис. 1 линии 1 — переход $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_{11}$, 2 — процесс $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_{22} \rightleftharpoons \omega_{11}$.

Характер переходов приведен на рис. 2—4 для $\Theta_0 = -20, \Theta_* = -17, \gamma = 0,05, \beta = 0,045^2$.

² Остальные параметры: для рис. 2 $q = 0,5, \sigma_3 = 0,2, k_{20}/k_{10} = 10^{-7}$; для рис. 3 $q = -0,4, \sigma_3 = 0,2, k_{20}/k_{10} = 10^{-7}, k_{30}/k_{10} = 10^{-9}$; для рис. 4 $q = 2,0, \sigma_3 = 0,1, k_{20}/k_{10} = 10^4$.

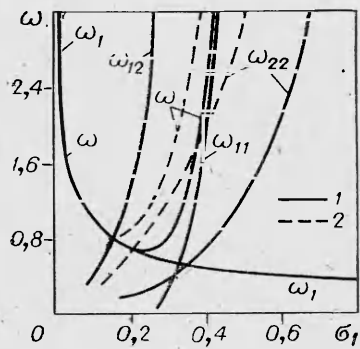


Рис. 1.

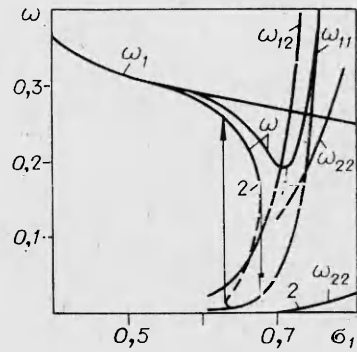


Рис. 2.

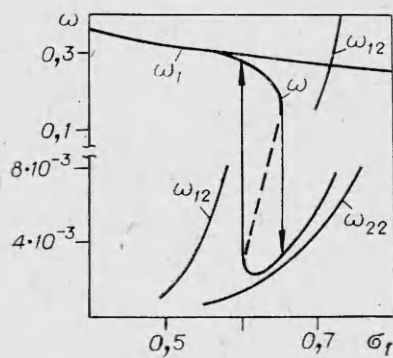


Рис. 3.

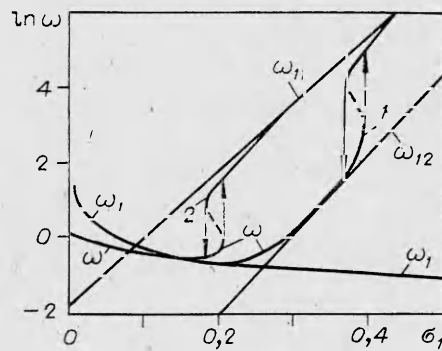


Рис. 4.

На рис. 2, 1 ($k_{30}/k_{10} = 10^{-6}$) показан непрерывный переход $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_{22} \rightleftharpoons \omega_{11}$, отличающийся от предыдущего тем, что выход на режим управления осуществляется с понижением скорости горения. Для $k_{30}/k_{10} = 10^{-9}$ (см. рис. 2, 2) средней в переходной области оказывается скорость режима отрыва ω_{11} . Непрерывный переход сменяется гистерезисом. Природа неединственности кинетическая [7, 8] и обусловлена конкуренцией путей превращения исходного вещества $A_1 \rightarrow A_2$ и $A_1 \rightarrow A_3$. Направления переходов $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_{11}$ показаны стрелками. Штриховой линией обозначено среднее абсолютно неустойчивое решение. Значения параметров фронта в области неоднозначности соответствуют результатам [7, 8, 10].

При поглощении тепла одной из последовательных реакций группа стадийных режимов разбивается на две подгруппы (ω_{12}, ω_{22}) и (ω_{11}, ω_{12}). Первая реализуется, когда тепло поглощает реакция $A_1 \rightarrow A_2$ ($q < 0$), вторая — в случае эндотермичности реакции $A_2 \rightarrow A_3$ ($q > 1$).

Внутри подгруппы (ω_{12}, ω_{22}) режим распространения зоны горения задается меньшей скоростью [18]. Переход с режима ω_1 к стадийным наступает, когда $\omega_1 = \min(\omega_{12}, \omega_{22})$. Поэтому, если в переходной области $\omega_{22} < \omega_{12}$, возможен новый вид кинетической неединственности $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_{22}$ (см. рис. 3), обусловленной конкуренцией путей образования конечного продукта $A_1 \rightarrow A_3$ и $A_2 \rightarrow A_3$. Ее особенность заключается в том, что все три скорости определяются одной конечной температурой горения $\Theta_k = \Theta_1$. Область неединственности $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_{22}$ примерно соответствует зоне гистерезиса $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_{11}$, что хорошо видно из сопоставления рис. 2 и 3.

Рис. 4 ($k_{30}/k_{10} = 1,8$ (1) и 10^{-3} (2)) иллюстрирует закономерности смены режимов в случае эндотермичности реакции $A_2 \rightarrow A_3$. Здесь всегда $\omega_{11} > \omega_{12}$. Внутри подгруппы (ω_{11}, ω_{12}) режим горения задается неравенством (10). Если (10) выполнено, фронт распространения в режиме отрыва (при $[k_3(T_k) - k_1(T_k)]/k_2(T_k) \ll 0,1$) либо в переходном между ω_{11}

и ω_{12} . При невыполнении (10) реализуется волна слияния. Переход $\omega_{11} \rightleftharpoons \omega_{12}$ может совершаться как непрерывно, так и с гистерезисом (см. рис. 4, 1). Природа неединственности тепловая. Ее область и значение параметров фронта в переходном режиме вычисляются по формулам [17, 18], полученным для последовательной реакции. Условие смены параллельных режимов $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_2$ определяется неравенством (10) и уравнением $\omega_1 = \omega_2$, следующим из правила перехода для первой подгруппы $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_2$ (ω_1, ω_2), следующим из правила перехода для второй подгруппы $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_2$ (ω_1, ω_2). Поэтому, если при изменении какого-либо параметра равенство $\omega_1 = \omega_2$ достигается раньше, чем начинает выполняться (10), реализуется непрерывный переход $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_2$. В обратной ситуации осуществляется переход $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_2$, который показан кривой 2 для случая, когда он имеет характер гистерезиса.

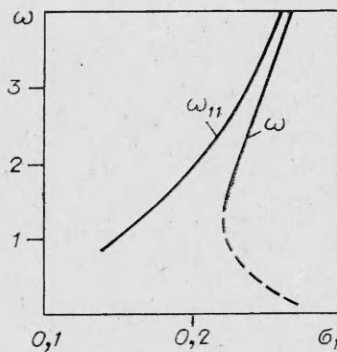


Рис. 5.

Изменение скорости волны горения с закалкой продуктов показано на рис. 5 для $\Theta_0 = -11,08$, $\Theta_* = -9$, $\gamma = 0,09$, $\beta = 0,085$, $q = -0,3$, $\sigma_1 = 0,1$, $k_{20}/k_{10} = 10^4$, $k_{30}/k_{10} = 10^{-3}$ (штриховая линия — неустойчивая ветвь), которые соответствуют параметрам рис. 2—4, пересчитанным на T_2 . Глубина фиксации продуктов $u_{\text{ф}} = (\Theta_* - \Theta_0)\gamma = 0,19$, $a_{\text{зф}} = 0,81$. Видно, что режим отрыва со скоростью $\omega_{11}^2 = \frac{\gamma}{\sigma_2} z_1$ — единственно возможный в рассматриваемом случае.

Наличие предела горения обусловлено эндотермичностью реакции образования конечного продукта. Для соответствующих данному графику кинетических параметров предел горения вызван реакцией $A_1 \rightarrow A_3$, поскольку он достигается вблизи области кинетической неединственности. С ростом энергии активации первой реакции предел смещается к области теплового гистерезиса и при $E_1 > E_2 > E_3$ он будет существовать в силу эндотермичности реакции $A_2 \rightarrow A_3$.

Интересно отметить, что во всех случаях гистерезиса и пределов горения отношение максимальной (минимальной) скорости фронта к критическому для своего режима значению ω_* удовлетворяет выражениям

$$\omega_{\text{max}}/\omega_* \simeq \sqrt{e}, \quad \omega_{\text{min}}/\omega_* \simeq 1/\sqrt{e}, \quad e = 2,72$$

для пределов и переходов на низко- и высокоскоростной режимы горения.

Исходя из полученных результатов, можно сделать следующие основные выводы.

1. Множественность стационарных режимов горения — типичное явление при протекании сложных реакций. Число устойчивых стационарных режимов в области неединственности равно числу характерных температур, определяющих скорость распространения фронта. Исключение — случай конкуренции путей образования конечного продукта с единственной температурой горения в области гистерезиса скорости.

2. Установленные закономерности смены характерных режимов вместе с принципом среднего значения [1] можно рассматривать как совокупность правил отбора скоростей, позволяющих анализировать особенности распространения сложных реакций.

Предлагаемыми правилами необходимо пользоваться совместно с имеющимися аналитическими решениями [7, 8, 10, 15—18], определяющими характеристики горения в переходных областях между конкурирующими режимами. Особенно это относится к правилу отбора наибольшей из параллельных скоростей, поскольку оно может не выполняться в указанных областях. Такие области на примерах рис. 2, 3 ограничены неравенствами $0,6 \leq \sigma_1 \leq 0,74$ и $0,09 \leq \sigma_1 \leq 0,21$. Если аналитические решения не привлекают, правило для параллельных скоростей можно рас-

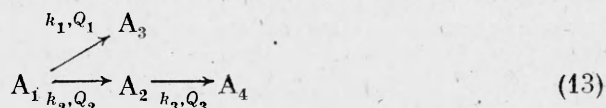
смагивать как альтернативное, позволяющее выявить оба возможных варианта перехода, которые иллюстрируются процессами $\omega_1 \rightleftharpoons \omega_{11}$ на рис. 2 и 3 или рис. 2 и 4 соответственно.

Приведем два примера. Сначала рассмотрим реакцию



описывающую брутто-процесс взаимодействия в конденсированной фазе газифицирующихся систем [28]. Для определенности положим $Q_3 > Q_2$. В отличие от рассмотренной реакция (12) более сложная и характеризуется набором пяти одностадийных скоростей ω_{11} , ω_{12} , ω_{22} , ω_{13} , ω_{33} (первый индекс обозначает кинетику, второй — температуру горения). Подставляя их в схему реакции, найдем параллельные группы стадийных режимов $(\omega_{11}, \omega_{12}, \omega_{22})$, $(\omega_{11}, \omega_{13}, \omega_{33})$ и пары конкурирующих режимов $\omega_{11} \rightleftharpoons \omega_{33}$, $\omega_{22} \rightleftharpoons \omega_{13}$, $\omega_{12} \rightleftharpoons \omega_{33}$, $\omega_{22} \rightleftharpoons \omega_{33}$, $\omega_{22} \rightleftharpoons \omega_{11}$, которые могут привести к появлению гистерезиса. Режим горения будет определяться максимальным из двух средних значений скоростей в стадийных группах, исключая возможные переходные области между конкурирующими путями превращения. В случаях, когда пары средних значений образованы скоростями $(\omega_{11}, \omega_{12})$, $(\omega_{11}, \omega_{13})$ и $(\omega_{12}, \omega_{13})$, фронт горения должен распространяться в режимах ω_{12} или ω_{13} соответственно, поскольку из некогда конкурирующих параллельных режимов всегда реализуется тот, у которого большая скорость. Эндотермичность одной из реакций (12) сокращает число стадийных скоростей до четырех. Например, при поглощении тепла реакцией $A_1 \rightarrow A_2$ [28] распространение зоны горения определяется результатом конкуренции меньших значений параллельных подгрупп $(\omega_{12}, \omega_{22})$ и $(\omega_{13}, \omega_{33})$.

Реакция



описывает брутто-процесс взаимодействия переходных металлов подгруппы IVa в смеси с водородом и углеродом [12, 13]. Ее распространение отличается от (4) отсутствием конкуренции путей образования конечного продукта и возможностью появления области многозначности с тремя устойчивыми режимами ω_1 , ω_{11} , ω_{12} при $Q_3 < 0$. В случае экзотермичности всех стадий в (13) возможно одновременное существование двух устойчивых параллельных режимов, что соответствует результатам [12, 13].

В заключение отметим, что согласно [8] можно предполагать справедливость полученных результатов и в случае газофазных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев. ФГВ. 1968, 3, 4.
2. А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ПМТФ, 1972, 6.
3. В. С. Берман, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1973, 1.
4. В. С. Берман, Ю. С. Рязанцев. ПММ, 1973, 36, 4.
5. В. С. Берман. ФГВ, 1975, 11, 5.
6. В. С. Берман, Ю. С. Рязанцев. ПММ, 1975, 39, 2.
7. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1979, 245, 1.
8. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Препринт ОИХФ АН СССР. Черногоровка, 1981.
9. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев, Л. А. Жукова. — В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черногоровка, 1980.
10. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян. Препринт ОИХФ АН СССР. Черногоровка, 1980.
11. И. С. Любченко, Д. М. Пучков, Г. Н. Марченко. Докл. АН СССР, 1981, 259, 6.
12. Н. А. Мартиросян, С. К. Долуханян, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1983, 19, 5.
13. Н. А. Мартиросян, С. К. Долуханян, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1983, 19, 6.
14. Ю. М. Максимов, В. К. Смоляков, Е. А. Некрасов. ФГВ, 1984, 20, 5.
15. М. Б. Боровиков, И. А. Буровой, У. И. Гольдшлегер и др. Докл. АН СССР, 1983, 272, 2.

16. М. Б. Боровиков, У. И. Гольдшлегер. Препринт ОИХФ АН СССР. Черногловка, 1984.
17. Е. А. Некрасов, А. М. Тимохин. ФГВ, 1984, 20, 3.
18. Е. А. Некрасов, А. М. Тимохин. ФГВ, 1984, 20, 4.
19. Л. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1.
20. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян. ФГВ, 1981, 17, 2.
21. Т. П. Нвлева, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский. Докл. АН СССР, 1981, 256, 4.
22. Т. П. Нвлева, П. М. Кришеник, К. Г. Шкадинский. ФГВ, 1983, 19, 4.
23. Б. В. Канторович. Основы теории горения и газификации твердого топлива. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
24. В. В. Померанцев. Основы практической теории горения. Л.: Энергия, 1973.
25. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. ФГВ, 1981, 17, 1.
26. Е. А. Некрасов, В. К. Смоляков. ФГВ, 1985, 21, 1.
27. А. П. Алдушин, В. Д. Луговой, А. Г. Мержанов и др. Докл. АН СССР, 1978, 243, 6.
28. В. Я. Зырянов. Докл. АН СССР, 1980, 251, 3.

*Поступила в редакцию 12/XII 1984,
после доработки — 2/VII 1985*

МАКРОКИНЕТИКА ДЕГАЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ СВС

В. А. Щербаков, А. Е. Сычев, А. С. Штейнберг

(Черногловка)

Во многих случаях для получения целевого продукта методом СВС [1] используется схема безгазового горения. Характерная особенность этого процесса состоит в том, что исходные и конечные вещества находятся в конденсированном состоянии.

В чистом виде безгазовое горение реализуется крайне редко. В реальных условиях горение сопровождается выделением газа [2]. Удаление примесей при синтезе целевого продукта иногда называют «самоочисткой», так как конечные продукты обладают обычно более высокой степенью чистоты, чем исходные вещества [3, 4].

Следует заметить, что наряду с положительными особенностями, связанными с очисткой конечного продукта, процессы газовыделения могут привести к таким нежелательным явлениям, как подъем давления в реакторе, а также недостаточно полное превращение, обусловленное разрыхлением реакционной массы. Знание закономерностей дегазации необходимо, таким образом, как для оценки характеристик взрывобезопасной эксплуатации реакторов горения, так и для отработки оптимальных условий получения качественных материалов.

Методика эксперимента. В газодинамическом плане безгазовое горение, сопровождающееся выделением следовых количеств газа, имеет много общего с фильтрационным. В обоих случаях ведущая реакция протекает с образованием конденсированных продуктов, причем процесс горения сопровождается течением газа в пористой среде. В этой связи при разработке методики изучения закономерностей дегазации использован опыт исследования фильтрационного горения металлов в газах [5].

Эксперименты проводили на установке, схема которой показана на рис. 1, в условиях, когда выделившийся газ мог фильтроваться только через торцы цилиндрического образца. Образцы горели в трех различных режимах, зависящих от направления фильтрации газа: только через исходную смесь; только через конечный продукт; как через исходную смесь, так и через конечный продукт.

Тщательно перемешанную исходную смесь запрессовывали в реакционную ячейку цилиндрической формы объемом 8,2 см³. На торцевой поверхности образца устанавливали сетчатые фильтры, которые предотвращали выброс шихты в газоприемные камеры. Объем каждой камеры 200 см³. Фильтры набирали из нескольких слоев металлической сетки с размером ячейки в свету 500 мкм. Образцы сжигали в среде аргона при