

Таким образом, в настоящей работе приведено экспериментальное исследование влияния турбулизирующих препятствий на горение бедных водородовоздушных смесей в замкнутом сосуде большого объема. Найдено, что при  $c_{H_2} < 9\%$  происходит заметное увеличение полноты выгорания, при  $c_{H_2} > 9,5\%$  давление взрыва как с турбулизатором, так и без него близко к термодинамической величине, а  $(dp/dt)_{ср}$  с турбулизатором может быть в некоторых случаях даже ниже, чем без него. Представлена качественная интерпретация полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dörge K. J., Pangritz D., Wagner H. G. Acta Astronautica, 1976, 3, 11—12.
2. Горев В. А., Федотов В. И. ФГВ, 1986, 22, 6.
3. Moen I. O., Donato M., Knustautas B. et al. Comb. Flame, 1980, 39, 1.
4. Hjertager B. H. J. Hazardous Materials, 1984, 9, 3.
5. Taylor P. H. Comb. Sci. Techn., 1985, 44, 3/4.
6. Абдурагимов И. М., Агафонов В. В., Баратов А. П. и др. ФГВ, 1983, 19, 4.
7. Kumar R. K., Tamm H., Harrison W. C. Comb. Sci. Techn., 1983, 35, 114.
8. Furno A. L., Cook E. B., Kuchta J. M. et al. 13th Symp. (Intern.) on Comb.—Pittsburg: The Comb. Inst, 1971.

г. Балашиха

Поступила в редакцию 5/IV 1989

УДК 536.46

Е. А. Некрасов, А. М. Тимохин, А. Т. Пак

#### К ТЕОРИИ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ С ФАЗОВЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

Существующая теория безгазового горения с фазовыми превращениями [1, 2] построена на представлении теплоемкости вещества, претерпевающего переход,  $\delta$ -функцией Дирака. Качественно соответствуя имеющимся экспериментальным данным, эта теория, однако, не дает полного представления о механизме горения. В действительности фазовое превращение определяется собственной кинетикой процесса с аррениусовским характером зависимости скорости от температуры и теплопроводностью в фазе, претерпевающей переход. Настоящая работа посвящена анализу закономерностей горения безгазовых смесей типа горючее + инерт с учетом кинетического и теплопроводностного режимов плавления инертной добавки.

**Постановка задачи.** Исходная смесь моделируется чередующимися слоями горючего и инерта с идеальным контактом между ними. Для определения скорости плавления инертного компонента рассмотрим отдельный слой размером  $r_0$ , полагая его малым по сравнению с характерной тепловой толщиной фронта реакции. Неоднородностью теплового поля в инерте можно пренебречь и рассматривать задачу о его плавлении в направлении, перпендикулярном распространению волны горения. В соответствии с кинетической теорией фазовых превращений [3, 4] математическую формулировку задачи представим следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}
 c_p \rho \frac{\partial T_i}{\partial t} &= \lambda \frac{\partial^2 T_i}{\partial y^2}, \quad y_1(t) \leq y \leq r_0, \quad y_1(0) = r_0, \\
 y = r_0: \quad \lambda \frac{\partial T_i}{\partial y} &= \alpha (T - T_i), \\
 y = y_1(t): \quad \rho L \frac{dy_1}{dt} &= -\lambda \frac{\partial T_i}{\partial y}, \\
 \frac{dy_1}{dt} &= -K_{пл}(T_\Phi) \frac{L}{RT_{пл}T_\Phi} (T_\Phi - T_{пл}).
 \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $h$ ,  $T_{пл}$  — теплота и температура плавления;  $c_p$ ,  $\rho$ ,  $\lambda$  — теплоемкость, плотность и теплопроводность жидкой фазы инерта с температурой  $T_i$ ;  $\alpha$  — коэффициент теплообмена между инертном и горючим, имеющим температуру  $T > T_{пл}$ ;  $R$  — газовая постоянная;  $T_\phi$  — неизвестная температура жидкой фазы на поверхности плавления  $y_1(t)$ ;  $K_{пл}(T_\phi) = K_{пл}^0 \exp(-E_{пл}/RT_\phi)$  — константа скорости плавления в уравнении кинетики фазового перехода.

Задача (1) описывает кинетический и теплопроводностный режимы плавления. При  $K_{пл}(T_\phi) \rightarrow \infty$  она переходит в классическую задачу Стефана ( $T_\phi = T_{пл}$ ), моделирующую процессы плавления, контролируемые теплопроводностью.

С целью качественного исследования макрокинетики плавления в зоне горения воспользуемся квазистационарным приближением для решения задачи (1), полагая в уравнении теплопроводности член  $\partial T_i / \partial t = 0$ . Опуская несложные промежуточные выкладки, запишем окончательный результат:

$$K_{пл}(T_\phi) \frac{L}{RT_\phi T_{пл}} (T_\phi - T_{пл}) = \frac{a \text{Bi} c_p (T - T_\phi)}{r_0 L (1 + \text{Bi} Z)}, \quad (2)$$

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{a \text{Bi} c_p (T - T_\phi)}{r_0^2 L (1 + \text{Bi} Z)}, \quad (3)$$

где  $\text{Bi} = \alpha r_0 / \lambda$ ,  $Z = 1 - y_1(t) / r_0$  — глубина плавления;  $a = \lambda (c_p \rho)$  — температуропроводность. Уравнение (2) служит для расчета  $T_\phi$  и всегда имеет единственное решение в интервале  $T_{пл} \leq T_\phi \leq T$ ; (3) определяет скорость плавления, которая оказывается пропорциональной разности  $\Delta T = T - T_\phi$ . Как видно из (2), (3), учет кинетики фазового перехода приводит к дополнительному торможению процесса. При  $K_{пл} < \infty$  всегда  $T_\phi > T_{пл}$  и, следовательно, меньше  $\Delta T$ . Поскольку данные по константам плавления веществ довольно ограничены, ниже будем использовать только уравнение (3), полагая  $T_\phi = T_{пл}$ . В этом случае (3) дает верхнюю оценку скорости плавления, соответствующую теплопроводностному режиму фазового перехода.

Само квазистационарное решение (2), (3) справедливо, если время тепловой релаксации  $t_p = (r_0 - y_1)^2 / a$  мало по сравнению с временем нарушения стационарного состояния  $t_n = dt / d \ln Z$ . Составляя отношение этих времен, приходим к выражению

$$\frac{t_p}{t_n} = \frac{\text{Bi} Z c_p (T - T_\phi)}{L (1 + \text{Bi} Z)} \ll 1.$$

Отсюда видно, что в самом наихудшем для квазистационарного приближения случае  $\text{Bi} Z \gg 1$  запас тепла в жидкой фазе инерта должен быть меньше теплоты его плавления. Применительно к металлам IV—VIII групп последнее условие легко выполнимо.

Для исследования эффектов, обусловленных исключительно плавлением, рассмотрим предельный случай идеального теплообмена горючего и инерта ( $\text{Bi} \gg 1$ ), позволяющий использовать однетемпературную модель горения. Полагая одинаковыми коэффициенты температуропроводности всех компонентов смеси, запишем уравнения стационарной волны горения следующим образом:

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} - u \frac{dT}{dx} - \frac{mQ}{c_p} u \frac{dn}{dx} - \frac{(1-m)L}{c_p} u \frac{dZ}{dx} = 0,$$

$$u \frac{d\eta}{dx} = (1 - \eta) K_0 \exp(-E/RT), \quad (4)$$

$$u \frac{dZ}{dx} = \frac{ac_p \text{Bi}}{r_0^2 L} (T - T_{пл}) / (1 + \text{Bi} Z),$$

$$x = -\infty, \quad T = T_0, \quad \eta = Z = 0,$$

$$x = \infty, \quad T = T_\infty, \quad \eta = 1, \quad Z = Z_\infty \leq 1.$$

Здесь  $m$  и  $Q$  — массовая доля горючего в смеси и тепловой эффект реакции его разложения с кинетическими параметрами  $K_0$  и  $E$ ;  $\eta$  — глубина разложения горючего;  $x$  — координата;  $u$  — скорость горения;  $dZ/dx$  — скорость плавления, равная нулю при  $T \leq T_{пл}$ ;  $T_k, Z_k$  — конечные значения температуры и глубины плавления, причем  $T_k = T_0 + mQ/c_p - (1-m)LZ_k/c_p$ .

После однократного интегрирования уравнения теплопроводности и перехода к безразмерным переменным система (4) приобретает вид

$$\begin{aligned} d\Theta/d\xi &= \Theta - \eta + qZ, \\ d\eta/d\xi &= (1-\eta)\omega^{-2} \exp[-\gamma^{-1}(1-\Theta)/(1-\delta(1-\Theta))], \\ dZ/d\xi &= \Omega\omega^{-2} \text{Bi}(\Theta - \Theta_{пл})/(1 + \text{Bi} Z), \\ \xi = 0, \quad \Theta &= \Theta_*, \quad \eta = Z = 0, \\ \xi = \infty, \quad \Theta &= \Theta_k, \quad \eta = 1, \quad Z = Z_k. \end{aligned} \quad (5)$$

Безразмерные параметры и переменные рассчитаны по максимальной температуре горения  $T_{\max} = T_0 + mQ/c_p$  и определяются формулами

$$\begin{aligned} \Theta &= (T - T_0)/(T_{\max} - T_0), \quad \gamma = \frac{RT_{\max}^2 c_p}{E m Q}, \quad \xi = \frac{xu}{a}, \\ \omega &= u/u_*, \quad u_*^2 = aK_0 \exp(-1/\beta), \quad \beta = RT_{\max}/E, \\ \sigma &= \beta/\gamma, \quad q = (1-m)L/(mQ), \\ \Omega &= ac_p RT_{\max}^2 / (\gamma r_0^2 L E K_0 \exp(-1/\beta)), \end{aligned} \quad (6)$$

$\Theta_*$  — условная температура начала химической реакции, ниже которой ее скорость пренебрежимо мала [5], конечная температура  $\Theta_k = 1 - qZ_k$ .

**Приближенные оценки.** Специфические особенности рассматриваемой задачи определяются значениями параметров  $q, \Omega$  и температурой плавления инерта  $\Theta_{пл}$ . Первый параметр представляет отношение теплоты плавления к тепловому эффекту реакции, второй — соотношение между характерным временем химической реакции и временем тепловой релаксации в инерте, которое характеризует скорость процесса плавления в теплопроводном режиме. По своему смыслу сформулированная задача относится к теории стадийного горения и близка к задачам [6—8] о стационарном распространении волн последовательных и независимых реакций с эндотермической стадией. Согласно общему подходу теории стадийного горения [9, 10] и результатам работ [1, 2, 6—8], в данной задаче для различных  $\Omega, q$  и  $\Theta_{пл}$  можно выделить три предельных режима распространения волны реакции: отрыва, слияния и высокотемпературного плавления.

Режим отрыва реализуется в случае  $\Omega \rightarrow 0$ , когда выгорание горючего происходит гораздо быстрее плавления инерта. Зона реакции распространяется с перегревом вещества сверх адиабатической температуры  $\Theta_k$  до максимального значения  $\Theta = 1$ . Предельное значение скорости фронта соответствует скорости горения смеси с неплавящимся инертом

$$\bar{\omega}_0^2 = \gamma.$$

В режиме слияния плавление протекает достаточно быстро, т. е. одновременно с химической реакцией или опережая ее. Предельное значение скорости волны реакции

$$\omega_c^2 = \gamma(1-q)^{-1}(1-\sigma q)^2 \exp[-q\gamma^{-1}/(1-\sigma q)] \quad (7)$$

определяется адиабатической температурой горения  $\Theta_k = 1 - q$ . Существует этот режим при  $T_{пл} \ll T_k$ .

Режим высокотемпературного плавления, как и волна слияния, может иметь место при достаточно больших  $\Omega$ . Его особенность обусловлена высокой температурой начала фазового перехода  $T_{пл} \rightarrow T_k - 0$ . С начала плавления в зоне реакции появляется мощный сток тепла,

приводящий к образованию участка с практически постоянной температурой. Глубина выгорания в начале зоны плавления  $\eta_{пл}$  и скорость ее распространения  $\omega_{пл}$  рассчитываются по  $T_{пл}$  [1, 2]<sup>1</sup>

$$\eta_{пл} = c_p (T_{пл} - T_0) / (mQ) = \Theta_{пл}, \quad (8)$$

$$\omega_{пл}^2 = \gamma \frac{(1 - \sigma(1 - \Theta_{пл}))^2 \exp\{-\gamma^{-1}(1 - \Theta_{пл})/[1 - \sigma(1 - \Theta_{пл})]\}}{\Theta_{пл} [1 - (1 - \Theta_{пл})(1 - \ln(1 - \Theta_{пл}))]}$$

По классификации [1] волны отрыва и слияния относятся к элементарным моделям горения первого рода. Волна высокотемпературного плавления — к ЭМГ второго рода (ЭМГ-2).

Задача (5) решалась численно на ЭВМ модифицированным методом Розенброка [11] для параметров:  $\gamma = 0,05$ ,  $\sigma = 0,95$ ;  $Bi = 10^6$ ,  $q = 0 \div 0,3$ ,  $\Theta_{пл} = 0,5 \div 1$ ,  $\Omega = 10^{-5} \div 10^2$ ,  $\Theta_* = 0,4$ .

**Результаты расчетов.** На рис. 1 представлены типичные структуры волн горения, соответствующие режимам (6) — (8). Рис. 1, 1, 2 иллюстрируют две разновидности режима слияния, зависящие от  $T_{пл}$ . Перегиб температурного профиля на рис. 1, 2 вызван теплопотерями на плавление. Он появляется, когда  $\Theta_{пл}$  меньше адиабатической температуры горения примерно на 2—3 характеристических интервала  $RT_k^2/E$ . По виду этот профиль походит на таковой в случае химической стадийности превращения вещества в волне горения. Аналогия только внешняя, поэтому важно отметить, что причины стадийного распределения температуры во фронте реакции могут быть совершенно различными.

Структура волны высокотемпературного плавления показана на рис. 1, 3. Практически она соответствует результатам теории [2]. Небольшое отличие заключается в отсутствии строгого температурного плато в зоне фазового перехода. Средняя температура в этой зоне не превышает  $1,01 \Theta_{пл}$ . Фазовый переход в данном примере заканчивается полностью, так как  $\Theta_{пл} < \Theta_k = 1 - q$ . При  $\Theta_{пл} > 1 - q$  значение  $Z_k < 1$ . Для его расчета из первого уравнения системы (5) имеем условие  $d\Theta/d\xi = 0$  при  $\Theta = \Theta_{пл}$  и  $\eta = 1$ . Отсюда

$$Z_k = (1 - \eta_{пл})/q,$$

где  $\eta_{пл}$  определено в (8). Профиль температуры волны высокотемпературного плавления при  $Z_k < 1$  практически монотонный. Необходимый для протекания фазового перехода перегрев вещества составляет всего  $0,01 \Theta_{пл}$ . Поэтому протяженность зоны плавления здесь много больше тепловой толщины фронта реакции  $a/u$ .

Структура волны отрыва представлена на рис. 1, 4. Видно, что фазовый переход протекает на завершающих этапах взаимодействия ( $\eta \rightarrow 1$ ) с понижением температуры. Протяженность зоны плавления очень велика. Однако плавление, в отличие от химической реакции, заканчивается за конечное время при  $\Theta_{пл} < \Theta_k$ . По этой причине на профиле температуры имеется минимум в точке, где глубина плавления достигает единицы. Затем температура повышается в результате дореагирования вещества. Глубина минимума очень незначительна и в масштабе рис. 1, 4 он не виден. В случае  $\Theta_{пл} > 1 - q$  температура в зоне плавления понижается монотонно, так как фазовый переход здесь заканчивается одновременно с химической реакцией.

Изменение скорости фронта при переходе с одного режима на другой в зависимости от температуры плавления показано на рис. 2. Видно, что скорость фронта всегда достаточно близка к среднему значению из одностадийных скоростей  $\omega_c$ ,  $\omega_{пл}$ ,  $\omega_0$ . Таким образом, принцип среднего значения [9] для оценки скоростей распространения сложных реакций оказывается справедливым в случае физической стадийности переноса тепла в реагирующей системе с фазовым переходом первого рода.

<sup>1</sup> Формулы (6) — (8) получаются интегрированием уравнений горения с одностадийным источником методом узкой зоны Зельдовича — Франк-Камецкого.

Наиболее резко смена режимов горения происходит при изменении параметра  $\Omega$ , которое легко осуществить экспериментально, варьируя размер частиц разбавителя, так как  $\Omega \sim r_0^{-2}$  (рис. 3)<sup>2</sup>. Переход  $\omega_0 \rightleftharpoons \omega_c$  может происходить непрерывно (см. рис. 3, 1) или с гистерезисом (кривые 2). Причина неединственности скорости и температуры горения имеет тепловую природу, обусловленную конкуренцией тепловыделения химической реакции с теплотерями на плавление инерта. Аналогичные переходы возможны также между волнами отрыва и высокотемпературного плавления.

Интересно отметить, что данный тип неединственности теоретически предсказан в [12] для такого же типа смесей с неплавящимся инертном вслед за пионерской работой [13] по кинетическому гистерезису горения. В последовавших затем работах [6—8] тепловая неединственность обнаружена при протекании во фронте последовательных и независимых реакций с эндотермической стадией.

**Результаты экспериментов.** В качестве объекта исследования выбрана система Ti—В—Fe. Использовались порошки черного аморфного бора, титана марки ПТС с размером частиц менее  $5 \cdot 10^{-3}$  см и карбонильного железа дисперсностью  $r_0 = 10^{-3} \div 10^{-1}$  см. Смеси составов Ti + 2В +  $m$  Fe готовили в шаровой мельнице 8—10 ч, после чего брикетировали в цилиндрические образцы диаметром 1, высотой 2 см и относительной плотностью 0,6. Образцы сжигали в сосуде постоянного давления в атмосфере аргона. Скорость горения фиксировали фоторегистратором ФР-11. Распределение температуры измеряли термомпарами ВР5—ВР20 с толщиной спая  $10^{-3}$  см. Термопару запрессовывали в образец так, чтобы плоскость спая была перпендикулярна направлению распространения фронта реакции. Инициировали горение двумя типами составов различной калорийности Ti + 2В ( $T_k \approx 3000^\circ\text{C}$ ) и Mo + 2Si ( $T_k \approx 1600^\circ\text{C}$ ). Первый состав обеспечивал высокотемпературное зажигание, второй — низкотемпературное. Параметры поджигающих таблеток: высота  $10^{-1}$  см, диаметр 1 см, относительная плотность 0,6.

Результаты измерения скорости горения смеси Ti + 2В + 62 % Fe в зависимости от размера частиц железа представлены на рис. 4. Начиная с размера  $r_0 = 0,025$  см в рассматриваемой системе наблюдается неединственность скорости горения. На рис. 5 изображены температурные профили волн реакций, возбужденных различными источниками зажигания в области неединственности. Конечная температура во фронте соответствует  $T_{пл}$  Fe. Анализ продуктов сгорания показал плавление Fe при всех значениях  $r_0$ .

Качественно полученные экспериментальные результаты соответствуют теоретическим на рис. 1, 1, 4 и 3. Однако здесь пока рано утверждать, что обнаруженная тепловая неединственность вызвана именно фазовым переходом. Такие же внешние признаки должны быть в случаях гистерезиса, обусловленных тепловой гетерогенностью смеси горючее + неплавящийся инерт [12] или стадийностью химической реакции [6—8]. В обоих случаях в области неоднозначности формируется тот режим, у которого температура горения наиболее близка к температуре зажигания. Другими словами, высоко- и низкоскоростные волны реакции иницируются соответственно высоко- и низкотемпературными источниками. Настоящие опыты (см. рис. 4, 5) привели к прямо противоположному выводу: высоко- и низкоскоростные волны горения возникают соответственно от низко- и высококалорийных источников. Следовательно, объяснение гистерезиса на рис. 4 по типу [6—8, 12] не проходит.

Непротиворечивое объяснение результатам экспериментов можно дать в рамках сформулированной модели. Из уравнения (3) следует, что характерное время плавления  $t_{пл} \sim 1/\Delta T$ . Поэтому при высокотемпе-

<sup>2</sup> Влияние  $r_0$  на скорость горения через параметр  $Vi$  несущественно, поскольку рассматривается случай  $Vi \gg 1$ . Дополнительные расчеты для  $Vi = 10^5, 10^7$  не выявили сколько-нибудь заметных отличий в скоростях горения.

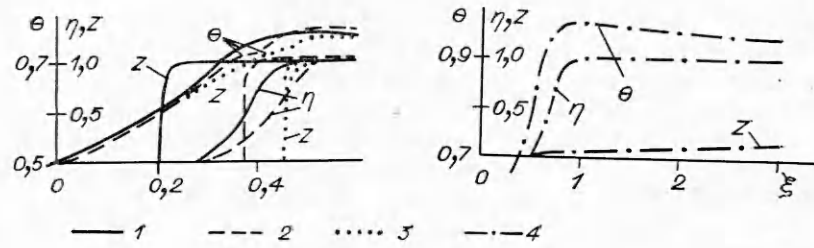


Рис. 1. Структуры волн горения в режимах слияния (1, 2), высокотемпературного плавления (3) и отрыва (4);  $\Theta_{пл} = 0,5$  (1, 4) 0,7 (2), 0,73 (3);  $\Omega = 5 \cdot 10^{-2}$  (1, 2),  $5 \cdot 10^{-1}$  (3),  $1,5 \cdot 10^{-5}$  (4);  $q = 0,25$ .

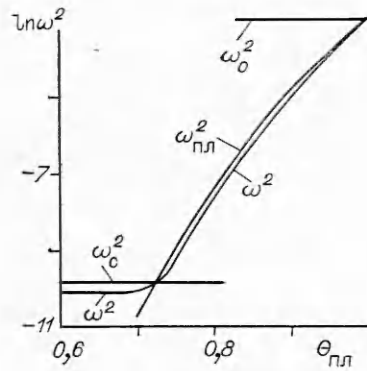


Рис. 2. Зависимость скорости горения от температуры плавления инерта;  $q = 0,25$ ,  $\Omega = 0,05$ .

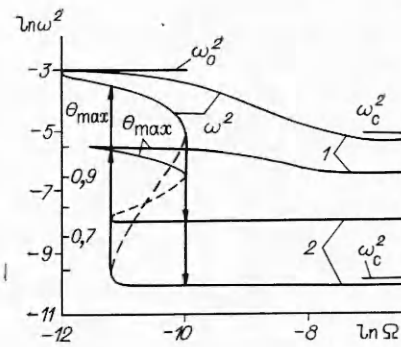


Рис. 3. Зависимости скорости горения и максимальной температуры во фронте от параметра  $\Omega$ . Штриховые участки кривых 2 отвечают неустойчивым состояниям;  $\Theta_{пл} = 0,5$ ,  $q = 0,1$  (1), 0,25 (2).

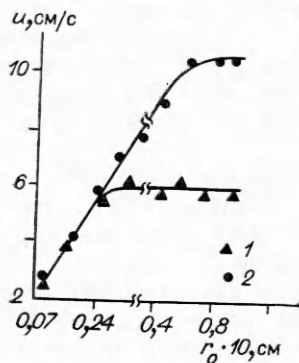


Рис. 4. Зависимости скорости горения смеси Ti + 2B + 62% Fe от размера частиц железа. Зажигание составом: 1 — Ti + 2B; 2 — Mo + 2Si.

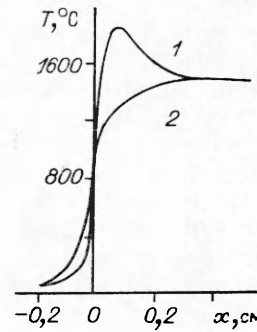


Рис. 5. Распределение температуры в волне горения смеси Ti + 2B + 62% Fe. Зажигание составом: 1 — Mo + 2Si; 2 — Ti + 2B;  $r_0 = 6 \cdot 10^{-2}$  см.

ратурном зажигании фазовый переход совершается быстрее по сравнению с низкотемпературным за счет большей разности  $\Delta T$ . В результате процесс установления стационарного режима протекает при температурах, близких к адиабатическому значению  $T_{\kappa}$ , и естественно заканчивается формированием волны слияния. В случае поджигания низкокалорийным составом плавление при малой разности  $\Delta T$  не успевает за химической реакцией, что приводит к установлению режима отрыва.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
2. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1977, 236, 5, 1133.
3. Любов Б. Я. Кинетическая теория фазовых превращений.— М.: Металлургия, 1969.
4. Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах.— М.: Наука, 1975.
5. Алдушин А. П., Луговой В. Д., Мержанов А. Г. и др. Докл. АН СССР, 1978, 243, 6, 1434.
6. Боровиков М. Б., Буровой И. А., Гольдшлегер У. И. и др. Докл. АН СССР, 1983, 272, 2, 327.
7. Некрасов Е. А., Тимохин А. М. ФГВ, 1984, 20, 3, 17.
8. Некрасов Е. А., Тимохин А. М. ФГВ, 1984, 20, 4, 21.
9. Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И. ФГВ, 1968, 4, 4, 591.
10. Мержанов А. Г., Руманов Э. И., Хайкин Б. И. ПМТФ, 1972, 6, 99.
11. Артемьев С. С., Шкуро И. О. Простой, быстрый, надежный алгоритм переменного порядка и шага, основанный на методах типа Розенброка.— Новосибирск, 1981.— (Препр./АН СССР, ВЦ; № 543).
12. Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г. Докл. АН СССР, 1984, 256, 4, 897.
13. Хайкин Б. И., Худяев С. И. Докл. АН СССР, 1979, 245, 1, 155.

гг. Томск, Фрунзе

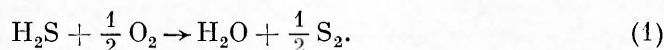
Поступила в редакцию 10/VII 1989,  
после доработки — 22/I 1990

УДК 665.632.074 : 66.011

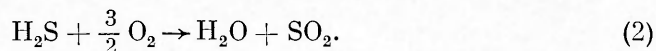
П. А. Теснер, М. С. Немировский, Д. Н. Мотыль

### РАСЧЕТ РЕАКТОРА ТЕРМИЧЕСКОЙ СТУПЕНИ ПРОЦЕССА КЛАУСА

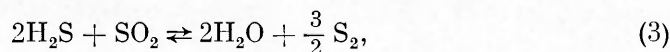
При производстве серы из сероводорода процесс Клауса — основной. В настоящее время при помощи этого процесса во всем мире получается около 30 млн т серы в год в основном при переработке сероводорода, добываемого вместе с природным газом и нефтью. Значительная часть серы образуется уже в первой — термической стадии при неполном горении сероводорода в воздухе [1]:



В технологической практике известно [2, 3], что потребление кислорода идет очень быстро и сопровождается образованием диоксида серы



После потребления всего кислорода идет более медленная реакция взаимодействия образовавшегося диоксида серы с сероводородом



которая является лимитирующей стадией процесса. Таким образом, (2) и (3) есть последовательные стадии суммарной реакции (1). При этом реакция (2) экзотермическая, а (3) эндотермическая. Конечно, (1) — (3) — брутто-реакции и они не отражают сложного химического механизма процесса, который рассматривается в работах [4, 5]. В [6] экспериментально изучена кинетика гомогенной реакции (3) в границах температур 800—1200 °С. Порядок прямой реакции по сероводороду равен единице, по диоксиду серы — 0,5, энергия активации  $E$  — 59 800 Дж/моль (14 300 кал/моль), предэкспонент —  $1,59 \cdot 10^6$ .