

**КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ  
С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ РЕАКЦИЯМИ**

*А. Н. Золотко, Л. А. Клячко*

*(Одесса)*

Критические условия воспламенения и потухания гетерогенных систем, вытекающие из теорем теплового режима гетерогенных процессов, получены для случая, когда на поверхности протекает одна реакция [1]. На практике же часто реализуются процессы, в которых на поверхности реагента образуется одновременно несколько газообразных продуктов сгорания.

Применим теорию теплового режима гетерогенных реакций для определения критических условий воспламенения и потухания в случае протекания на равнодоступной поверхности нескольких параллельных реакций. Вопросы, связанные с протеканием параллельных реакций в гомогенных системах, рассматривались в работах [2—4].

Поставленная задача может быть решена аналитически для реакций первого порядка путем анализа на устойчивость стационарных режимов в допущении квазистационарного распределения концентрации окислителя у поверхности. При этом критические условия будут определяться как условия потери устойчивости стационарных режимов [1].

Рассмотрим  $n$  параллельно протекающих реакций первого порядка. В этом случае при нестационарной постановке задачи тепловой режим равнодоступной поверхности описывается следующей системой уравнений:

$$C_p m \frac{dT}{dt} = SC \sum_{i=1}^n k_i q_i - \alpha S (T - T_\infty), \quad (1)$$

$$\frac{dC}{dt} = C \sum_{i=1}^n k_i - \beta (C_\infty - C). \quad (2)$$

Здесь и в дальнейшем  $C_p$  — удельная теплоемкость;  $m$  — масса;  $T$  — температура;  $t$  — время;  $S$  — поверхность;  $C$  — концентрация окислителя;  $k$  — константа скорости реакции;  $q$  — тепловой эффект реакции;  $E$  — энергия активации;  $z$  — предэкспоненциальный множитель;  $\alpha$  — коэффициент теплообмена;  $\beta$  — коэффициент массообмена;  $R$  — универсальная газовая постоянная; индексы обозначают:  $\infty$  — значения величин на бесконечности,  $v$  — воспламенение,  $p$  — потухание. Суммирование в (1) проводится алгебраически с учетом знаков тепловых эффектов реакций: знак  $+$  соответствует экзотермическим реакциям, знак  $-$  эндо-

термическим. Стационарный режим установится при равенстве скорости теплоприхода количеству тепла, отводимому с единицы поверхности в единицу времени:

$$\frac{\beta C_{\infty} \sum_{i=1}^n k_i q_i}{\beta + \sum_{i=1}^n k_i} = \alpha (T - T_{\infty}), \quad (3)$$

где  $k_i = Z_i e^{-E_i/RT}$  — константа скорости  $i$ -й химической реакции. Концентрации окислителя на поверхности и в объеме  $C, C_{\infty}$  соответственно связаны между собой соотношением

$$C = \frac{\beta}{\beta + \sum_{i=1}^n k_i} C_{\infty}. \quad (4)$$

Это выражение можно получить, приравняв нулю правую часть уравнения (2).

В безразмерном виде уравнение (3) для одной реакции имеет вид

$$\frac{\sum_{i=1}^n \tau_i \phi_i \gamma_i e^{-1/\theta_i}}{1 + \sum_{i=1}^n \tau_i e^{-1/\theta_i}} = \Theta_1 - \Theta_{\infty}. \quad (5)$$

Здесь  $\tau_i = Z_i/\beta$ ;  $\Theta_i = RT/E_i$ ;  $\phi_i = q_i \beta C_{\infty} R/\alpha E_i$ ;  $\gamma_i = E_i/E_1$ . Если пренебречь зависимостью тепловых эффектов реакций от температуры, можно считать, что параметр  $\phi_i$  от температуры не зависит, и это существенно упрощает дальнейшие выкладки.

Критические условия воспламенения и потухания рассматриваемых систем могут быть определены из условия потери устойчивости стационарных режимов, т. е. из условия касания кривых скоростей тепловыделения и теплоотвода. Математически это выражается известной системой

$$\begin{aligned} d\varphi^+/d\Theta_1 &= d\varphi^-/d\Theta_1, \\ \varphi^+(\Theta_1) &= \varphi^-(\Theta_1), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\varphi^+ = \frac{\sum_{i=1}^n \tau_i e^{-1/\theta_i} \phi_i \gamma_i}{1 + \sum_{i=1}^n \tau_i e^{-1/\theta_i}}$  и  $\varphi^- = \Theta_1 - \Theta_{\infty}$  — безразмерная скорость тепловыделения и теплоотвода на единице поверхности соответственно.

После дифференцирования уравнения (5) по  $\Theta_1$  и несложных преобразований получаем

$$\frac{\left(1 + \sum_{i=1}^n \tau_i e^{-1/\theta_i}\right) \sum_{i=1}^n \tau_i e^{-1/\theta_i} \frac{\phi_i}{\Theta_i^2} - \sum_{i=1}^n \tau_i e^{-1/\theta_i} \frac{\phi_i}{\Theta_i} \sum_{i=1}^n \frac{\tau_i e^{-1/\theta_i}}{\Theta_i}}{\left(1 + \sum_{i=1}^n \tau_i e^{-1/\theta_i}\right)^2} = 1. \quad (7)$$

Совместное решение уравнений (5) и (7) дает критическое условие

срыва теплового равновесия

$$\frac{\sum_{i=1}^n \left[ \tau_i e^{-1/\theta_i} \left( \frac{\theta_i + \theta_{\infty i} - \theta_i}{\theta_i^2} \right) \right]}{1 + \sum_{i=1}^n \tau_i e^{-1/\theta_i}} = 1. \quad (8)$$

В предельном случае для одной реакции получаем

$$\frac{\tau e^{-1/\theta} (\theta + \theta_{\infty} - \theta)}{\theta^2 (1 + \tau e^{-1/\theta})} = 1. \quad (9)$$

Из совместного решения уравнений (5) и (9) легко найти критические условия воспламенения и потухания в форме, предложенной в [5].

Таким образом, получены условия, необходимые для расчета критических явлений в гетерогенных системах, реагирующих с параллельным образованием на равнодоступной поверхности произвольного числа газообразных продуктов. Этими условиями можно теперь воспользоваться для анализа критических явлений в конкретном случае, когда на поверхности параллельно протекают две экзотермические реакции, которые отличаются определяющими их величинами:  $k_1, q_1, E_1 \neq k_2, q_2, E_2$ .

В связи с тем, что процессы, протекающие с параллельным образованием двух соединений, значительно сложнее исследованных в [1], представляет интерес предварительно рассмотреть физическую картину такого процесса. Для этого исследуем ход кривых скоростей тепловыделения и теплоотвода в этой системе с целью определения вклада той или иной реакции в суммарное тепловыделение на разных этапах процесса и их роли при воспламенении, горении и потухании.

Величины скоростей тепловыделения и теплоотвода для двух реакций нетрудно записать, воспользовавшись уравнением (3) в следующем виде:

$$Q^+(T) = (k_1 q_1 + k_2 q_2) / (k_1 + k_2 + \beta) \cdot \beta C_{\infty} / \alpha,$$

$$Q^-(T) = (T - T_{\infty}).$$

Представим  $Q^+(T)$  и  $Q^-(T)$  графически в координатной системе  $Q, T$ . Комплекс  $\beta C_{\infty} / \alpha$  — константа для фиксированной доли окислителя в среде. Тогда скорость теплоотвода  $Q^-$  представляет собой на графике прямую линию. Графический вид скорости тепловыделения, как показал анализ функции  $Q^+(T)$  на экстремум, может отличаться от обычного. При выполнении необходимого ( $dQ^+/dT=0$ ) и достаточного ( $d^2Q^+/dT^2 < 0$ ) условий, что соответствует

$$E_2 > E_1, \quad q_2 < q_1,$$

$$q_1 / (q_1 - q_2) \cdot (E_1 / E_2)^2 \cdot 1 / k_1 + q_2 / (q_1 - q_2) \cdot 1 / k_2 < 1 / \beta, \quad (10)$$

кривая тепловыделения имеет максимум. Очевидно, что максимум функции тепловыделения может существовать в переходном или диффузионном режимах — в зависимости от значений констант скоростей реакций и их тепловых эффектов.

Наличие максимума функции тепловыделения можно объяснить следующим образом. В процессе протекания параллельных реакций суммарное тепловыделение определяется тепловым вкладом от отдельных реакций. На разных этапах реагирования вклад той или иной ре-

акции будет различным. В кинетическом режиме (избыток окислителя на поверхности реагента) скорость тепловыделения параллельных реакций равна сумме скоростей тепловыделения от отдельных независимых реакций. По мере роста температуры картина процесса изменяется. Во-первых, существенным становится процесс диффузионного подвода окислителя к поверхности реагента, во-вторых, интенсифицируется реакция с большей энергией активации. Оба фактора приводят к перераспределению долей продуктов реакции: растет масса продукта реакции с высокой энергией активации и соответственно уменьшается масса первого продукта. Для реакций с параметрами, удовлетворяющими условию (10), это приводит к сокращению теплового вклада от сильноэкзотермической реакции, что влечет за собой спад скорости суммарного тепловыделения, т. е. появление максимума функции  $Q^+(T)$ .

В связи с этим дальнейший процесс диффузионного выгорания будет определяться в основном слабоэкзотермической реакцией (обычно это реакция, идущая с образованием низших окислов). Максимум на кривой  $Q^+(T)$  выражен тем отчетливее, чем больше различие в скоростях тепловыделения отдельных реакций или чем позже вступает в действие слабоэкзотермическая реакция.

На рис. 1 изображены зависимости скорости тепловыделения от температуры двух отдельных реакций (кривые 1, 2) и суммарной скорости тепловыделения при параллельном протекании этих реакций (кривые 3) для случаев раннего (рис. 1, а) и позднего (рис. 1, б) включения слабоэкзотермической реакции. Из рисунков видно существенное влияние на характер суммарного процесса соотношений энергий активации составляющих реакций  $E_1$  и  $E_2$ .

Применительно к реагирующим частицам следует отметить, что при уменьшении их размеров ( $d$ ) координаты максимума смещаются в координатной плоскости вправо — вниз (см. рис. 1, б, кривая 4), т. е. возрастает вклад кинетических факторов в режим реагирования. Следовательно, по мере выгорания частицы будет вновь происходить перераспределение продуктов, но уже в обратном порядке. Отсюда вытекает принципиальная возможность регулировать процесс реагирования: получать максимальный уровень тепловыделения в процессе горения частиц, или заданную температуру твердого реагента, или состав продуктов сгорания.

В случае, когда условие (10) не выполняется ( $dQ^+/dT > 0$ ), кривая скорости тепловыделения имеет обычный вид. Перераспределение долей продуктов с ростом температур происходит и в этом случае по тем же

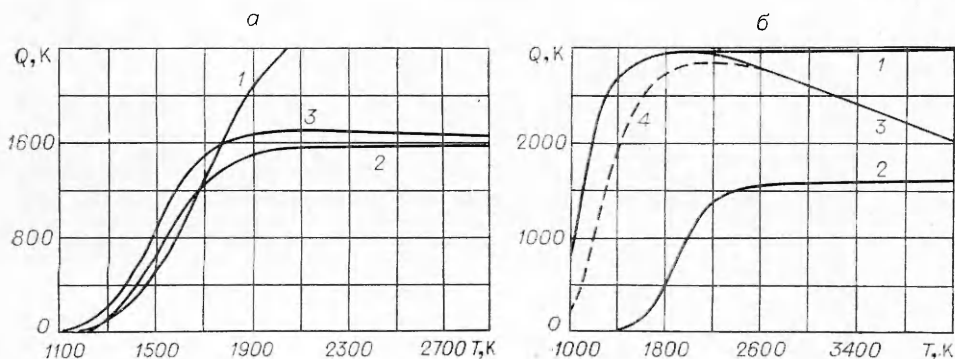


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения суммарной и составляющих реакций от температуры.

а) 1 —  $E_1=40\ 000$  кал/моль,  $Z_1=10^8$  см/с,  $q_1=3000$  кал/г, 2 —  $E_2=50\ 000$  кал/моль,  $Z_2=10^{10}$  см/с,  $q_2=1600$  кал/г ( $d=100$  мкм); б) 1 —  $E_1=27\ 000$  кал/моль,  $Z_1=10^8$  см/с,  $q_1=3000$  кал/г, 2 —  $E_2=60\ 000$  кал/моль,  $Z_2=10^{10}$  см/с,  $q_2=1600$  кал/г, 4 — скорость тепловыделения суммарной реакции при  $d=20$  мкм.

причинам, однако на начальном этапе процесса идет реакция образования продукта с низкими значениями теплового эффекта и энергии активации, а затем, по мере роста температуры, процесс начинает лимитироваться реакцией с большим значением энергии активации и более высоким тепловым эффектом.

Максимальная (теоретическая) температура  $T_{\max}$ , развивающаяся в процессе реагирования рассматриваемой системы, может быть получена из уравнения (3), записанного для случая двух реакций, при условии  $k_1 + k_2 \gg \beta$

$$T_{\max} = T_{\infty} + \frac{k_{1\max}q_1 + k_{2\max}q_2}{k_{1\max} + k_{2\max}} \cdot \frac{\beta C_{\infty}}{\alpha}, \quad (11)$$

где  $k_{i\max}$  — константа скорости  $i$ -й реакции при  $T_{\max}$ . При известных значениях констант реакций и заданных внешних условиях значение  $T_{\max}$  легко находится из уравнения (11) графически. Принципиально возможно и решение обратной задачи: определение констант скоростей реакций ( $k_1, E_1, k_2, E_2$ ), если известны четыре значения  $T_{\max}$ , соответствующих заданным внешним условиям.

Обратимся к рассмотрению критических явлений в системах, экзотермически реагирующих с параллельным образованием двух продуктов. Для реакций, которые существенно отличаются скоростями тепловыделения в течение кинетического и переходного режимов, влияние реакции, имеющей большую энергию активации и малый тепловой эффект, на критические явления мало. Применительно к реакциям, параметры которых удовлетворяют условию (10), это эквивалентно четко выраженному максимуму функции тепловыделения (см. рис. 1, б). Наличие ведущей реакции позволяет рассчитывать критические условия по известным формулам для одной реакции [1].

Если скорости тепловыделения отдельных реакций в кинетическом и переходном режимах соизмеримы (см. рис. 1, а), необходимо использовать для расчета критических условий полученное выше выражение для срыва теплового равновесия (8) (при  $i=2$ ), поскольку замена двух реакций одной эквивалентной может привести к существенному отклонению расчетных значений температур воспламенения и потухания от реальных, а также к искажению физической картины процесса.

Для получения количественных соотношений, определяющих критические условия гетерогенного процесса, идущего с одновременным образованием двух продуктов, воспользуемся методом разложения показателя экспоненты в законе Аррениуса в ряд по степеням разности  $(T - T_{\infty})$  [1]. С целью упрощения дальнейшего изложения представим условие срыва теплового равновесия (8) для двух параллельных экзотермических реакций в размерном виде

$$\frac{\beta C_{\infty}}{\alpha R T_{\infty}^2} = \frac{(k_1 + k_2 + \beta)^2}{\beta (k_1 q_1 E_1 + k_2 q_2 E_2) + k_1 k_2 (E_2 - E_1) (q_2 - q_1)}. \quad (12)$$

Проанализируем уравнение (12) для случая  $k_1 + k_2 \ll \beta$  (условие воспламенения). Очевидно, что это условие будет выполняться при  $k_1 \ll \beta$  и  $k_2 \ll \beta$ . Тогда, пренебрегая малыми членами в числителе и знаменателе выражения (12), найдем

$$\frac{\beta C_{\infty}}{\alpha R T_{\infty}^2} = \frac{\beta}{k_1 q_1 E_1 + k_2 q_2 E_2}. \quad (13)$$

При  $k_1 q_1 E_1 \gg k_2 q_2 E_2$  (наличие в кинетическом режиме ведущей реакции) получим условие воспламенения для одной реакции в форме [1]

$$\frac{\beta C_{\infty} q_1 E_1}{\alpha R T_{\infty}^2} = \frac{\beta}{k_1}. \quad (13a)$$

Для определения условия потери устойчивости диффузионного режима (условие потухания) воспользуемся соответствующим неравенством:  $k_1 + k_2 \gg \beta$ , тогда

$$\frac{\beta C_{\infty}}{\alpha R T_{\infty}^2} = \frac{(k_1 + k_2)^2}{\beta (k_1 q_1 E_1 + k_2 q_2 E_2) + k_1 k_2 (E_2 - E_1)(q_2 - q_1)}. \quad (14)$$

Если при этом  $k_1$  и  $k_2$  соизмеримы по порядку с величиной  $\beta$ , то условие потухания упростится за счет малости второго слагаемого в знаменателе:

$$\frac{\beta C_{\infty}}{\alpha R T_{\infty}^2} = \frac{(k_1 + k_2)^2}{\beta (k_1 q_1 E_1 + k_2 q_2 E_2)}. \quad (15)$$

При  $k_1 q_1 E_1 \gg k_2 q_2 E_2$  и  $k_1 \gg k_2$  выражение для условия потухания сведется к известному виду:

$$\frac{\beta C_{\infty} q_1 E_1}{\alpha R T_{\infty}^2} = \frac{k_1}{\beta}, \quad (15a)$$

поскольку потухание в этом случае определяется одной, более мощной в тепловом отношении реакцией.

Используя введенный в [1] параметр  $\xi = \frac{\beta C_{\infty} q E}{\alpha R T_{\infty}^2}$  — число характеристических интервалов  $R T_{\infty}^2 / E$ , характеризующее процесс чисто диффузионного реагирования с образованием одного продукта в заданных внешних условиях, можно представить условия воспламенения и потухания в следующем виде:

$$\begin{aligned} \xi_1 \frac{k_1}{k_1 + k_2} + \xi_2 \frac{k_2}{k_1 + k_2} &= \frac{\beta}{k_1 + k_2}, \\ \xi_1 \frac{k_1}{k_1 + k_2} + \xi_2 \frac{k_2}{k_1 + k_2} &= \frac{k_1 + k_2}{\beta}. \end{aligned}$$

Уравнения показывают, что на пределе воспламенения и потухания отношение констант скорости диффузии и суммы констант скоростей химических реакций (прямое отношение — воспламенение, обратное — потухание) определяется как сумма чисел характеристических интервалов с учетом вклада отдельных реакций в общую картину процесса.

Необходимость привлечения полученных формул к расчету критических условий в системах, реагирующих с одновременным образованием двух продуктов, определяется соотношением параметров, характеризующих отдельные реакции, и может быть оценена для каждого конкретного случая по величине отклонения критических температур среды, рассчитанных по формулам для отдельных реакций, от найденных с помощью полученных здесь выражений. Разделим для этого последовательно выражение (13) на (13a), записанное для первой и второй реакций (при этом температура поверхности реагирующей частицы во всех выражениях берется одинаковой):

$$\begin{aligned} \frac{T_{B1}}{T_B} &= \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{k_2 q_2 E_2}{k_1 q_1 E_1}}}, \\ \frac{T_{B2}}{T_B} &= \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{k_1 q_1 E_1}{k_2 q_2 E_2}}}. \end{aligned}$$

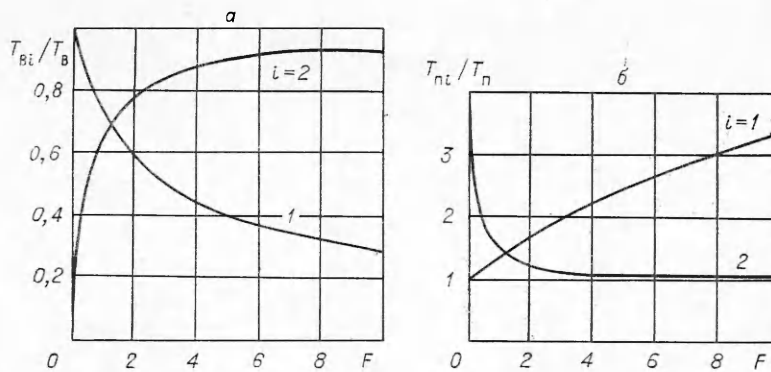


Рис. 2. Зависимость отношений  $T_{вi}/T_{в}$  (а) и  $T_{пi}/T_{п}$  (б) от значения параметра  $F$ .

Здесь  $T_{в1}$ ,  $T_{в2}$  и  $T_{в}$  — температуры среды в момент воспламенения, рассчитанные для первой, второй и двух параллельных реакций соответственно.

Сопоставляя произведения  $k_1q_1E_1$  и  $k_2q_2E_2$ , нетрудно показать, что при  $k_1q_1E_1 > k_2q_2E_2$   $T_{в} \rightarrow T_{в1}$ , и можно пренебречь влиянием второй реакции. При  $k_1q_1E_1 < k_2q_2E_2$   $T_{в} \rightarrow T_{в2}$ , т. е. влияние первой реакции мало (рис. 2, а).

Воспользовавшись выражениями (15) и (15а) для потухания, получим

$$\frac{T_{п1}}{T_{п}} = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{k_2q_2E_2}{k_1q_1E_1}} \cdot \frac{k_1 + k_2}{k_1}},$$

$$\frac{T_{п2}}{T_{п}} = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{k_1q_1E_1}{k_2q_2E_2}} \cdot \frac{k_1 + k_2}{k_2}}.$$

Полагая, что  $F = \frac{k_2q_2E_2}{k_1q_1E_1}$  определяется в основном величиной отношения  $k_1/k_2$ , легко выявить роль отдельных реакций в момент потухания: если  $k_1q_1E_1 > k_2q_2E_2$ , то  $T_{п} \rightarrow T_{п1}$ , если  $k_1q_1E_1 < k_2q_2E_2$ , то  $T_{п} \rightarrow T_{п2}$  (рис. 2, б).

Зависимости, приведенные на рис. 2, позволяют определить область значений параметра  $F$ , при которых величины температур воспламенения и потухания могут быть получены с необходимой точностью из уравнений (13а) и (15а). Так, например, точность расчета по этим формулам, превышающая 10%, обеспечивается при выполнении условий:

$$F < 0,2 \quad (i=1), \quad F > 5 \quad (i=2).$$

В диапазоне  $0,2 < F < 5$  расчет критических явлений необходимо проводить с учетом взаимного влияния двух реакций.

Таким образом, найдены условия для расчета критических явлений в гетерогенных системах с параллельными реакциями. На примере двух экзотермических реакций показано, что пренебрежение их взаимным влиянием при соизмеримых по значениям скоростях тепловыделения в кинетическом и переходном режимах реагирования может привести к существенным ошибкам при расчете температур воспламенения и потухания, а также исказить физическую картину всего процесса. Изложенные результаты могут быть использованы для расчета критических условий воспламенения и потухания таких элементов, как бор, углерод.

Поступила в редакцию  
13/VI 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
2. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, И. Г. Самойленко. Докл. АН СССР, 1975, 224, и.
3. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, И. Г. Самойленко. ФГВ. 1977, 13, 1.
4. J. W. Nunziato, I. E. Kennedy, D. E. Amos. Comb. and Flame, 1977, 29, 3.
5. Л. А. Вулис. Тепловой режим горения. М.—Л., ГЭИ, 1954.

## О ВЛИЯНИИ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ НА ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Э. А. Штессель

(Черноголовка)

В последние годы накопилось достаточное количество данных, указывающих на сильное влияние гравитационной естественной конвекции на пределы распространения пламени [1—5]. Ярким тому доказательством является существенная разница в концентрационных пределах распространения пламени сверху вниз и снизу вверх.

Разработанная в [4] конвективная модель погасания летучих ВВ в поле массивных сил с успехом применена в работе [5] для объяснения гашения околоредельных смесей газов при распространении пламени сверху вниз. Однако результаты работ [4, 5] применимы лишь для достаточно длинных труб. Вместе с тем эксперименты по изучению пределов распространения пламени часто проводятся в вертикальных трубах с закрытым верхним торцом либо в закрытых сверху кубических полостях достаточно большого объема. Ясно, что при этом как закономерности распространения пламени, так и механизм влияния естественной конвекции на процесс горения будут отличаться от случая бесконечной открытой трубы. Поэтому представляет интерес проанализировать влияние естественной конвекции на распространение пламени сверху вниз от закрытого конца вертикальной трубы.

При распространении пламени от закрытого конца продукты сгорания неподвижны, а фронт распространяется по движущемуся перед ним газу. В целом процесс возникновения и развития конвекции в этом случае можно представить следующим образом. В начальный момент времени, когда фронт пламени находится в непосредственной близости у торца, продукты горения, не успев еще охладиться, имеют температуру, практически равную температуре горения. По мере перемещения фронта горения вниз продукты горения начинают охлаждаться. Причем вначале существенными при  $x \ll d$  (рис. 1) будут теплотери в торец, а затем при  $x \sim d$  и теплопотери через боковую поверхность трубы. Очевидно, что профили температур в продуктах горения будут непрерывно меняться, а значит, и интенсивность естественной конвекции, определяемая распределением температуры в продуктах горения. По мере охлаждения конвекция вначале возникает

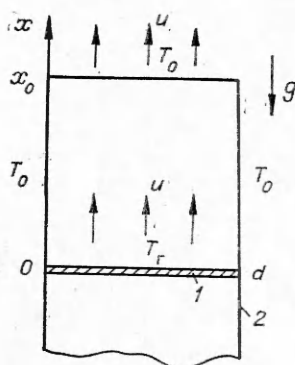


Рис. 1. Схема модели горения.  
1 — фронт горения; 2 — труба.