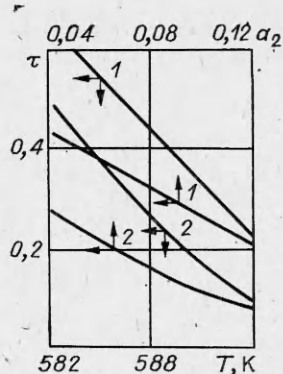


Рис. 6. Зависимость  $\tau_{II}$  и  $\tau_{max}$  от входной температуры ( $a_1 = 0,111$ ,  $a_2 = 0,06$ ) и состава реакционной смеси;  $T_0 = 590$  К.

1 —  $\tau_{II}$ ; 2 —  $\tau_{max}$ .



$\tau_{max}(T_0, OЧ)$  возможна в более широкой области параметров, нежели зависимости характеристик автоколебаний от  $T_0$  и  $OЧ$  — колебания могут существовать лишь в ограниченной области параметров. Поэтому для практических целей методика определения  $OЧ$  по характеристикам автоколебаний может быть дополнена анализом времени зажигания или времени индукции процесса холоднотламенного окисления исследуемого топлива.

Таким образом, математическая модель (3) качественно описывает полученные в эксперименте [1] характеристики холоднотламенного горения модельной смеси изооктан — *n*-гептан, протекающего в реакторе идеального смешения и имеющего при определенных условиях автоколебательный характер. Изученное на модели (3) влияние состава и начальной температуры модельной смеси (или, что то же, температуры холодильника, так как  $T_0 = T_x$ ) на амплитуду и период колебаний говорит о возможности четкой корреляции между этими характеристиками и хорошо соответствует эксперименту [1]. Полученная корреляция может быть использована для определения  $OЧ$  бензинов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Ю. Степанский, Г. С. Яблонский, В. И. Быков. ФГВ, 1982, 18, 1, 57.
2. Я. Ю. Степанский, Н. П. Евмененко, Г. С. Яблонский и др. Химия и технология топлив и масел, 1980, 8, 54.
3. Ya. Ya. Stepankii, N. P. Evmenenko, G. S. Yablonskii e. a. React. Kinet. Catal. Lett., 1980, 14, 3, 335.
4. V. I. Vykov, V. F. Kim, G. S. Yablonskii e. a. React. Kinet. Catal. Lett., 1980, 14, 3, 295.
5. A. Urral, W. H. Ray and A. V. Poore. Chem. Eng. Sci., 1976, 31, 2, 205.
6. Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко, В. Г. Абрамов. Периодические режимы реактора идеального смешения. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1977.
7. V. Slavacek, J. Votruba. Advances in Catalysis, 1978, 27, 59.
8. M. Scheintuch, R. A. Schmitz. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1977 15(1), 107.
9. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1979, 245, 1, 155.
10. М. Г. Слинью, В. С. Бесков, Ю. Л. Вяткин и др. Докл. АН СССР, 1972, 204, 6, 1321.
11. D. S. Cohen, J. Keener. Chem. Eng. Sci., 1976, 31, 1, 115.
12. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
13. В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М.: Наука, 1980.
14. Von. G. Lischke, G. Ohlmann. Z. Phys. Chem., Leipzig, 1980, 261, 3, 555.

Поступила в редакцию 7/1 1986,  
после доработки — 7/III 1986

### СТРУКТУРА ФРОНТА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СРЕДЫ, ДВИЖУЩЕЙСЯ В ИНЕРТНОМ КАНАЛЕ

К. Г. Шкадинский, Б. В. Степанов  
(Черноголовка)

В работах [1—3] экспериментально и теоретически исследован процесс распространения газового пламени в инертной пористой среде. Экстраполяционным методом [4] получены приближенные соотношения для определения основных характеристик процесса (скорость волны пламе-

пи, максимальная температура в зоне реакции), обнаружена неединственность стационарной волны горения.

Ранее в [5] аналогичное явление «тепловой» неединственности режима горения рассматривалось для конденсированных смесевых составов. В отличие от [1—3] в [5] предполагалось отсутствие относительного движения фаз. В [5, 6—8] получены формулы для скорости волны, подробно исследовано влияние межфазного теплообмена на режим горения, выявлены гистерезисный характер зависимости  $w(\alpha)$ , возможность неединственности волны горения в зависимости от способа инициирования, вопросы устойчивости и неоднородности. Работы [1, 2] послужили стимулом к рассмотрению задачи [5] в случае ненулевого относительного движения фаз. Методика анализа [8] тривиально переносится на данный случай.

Задача решалась в следующей постановке: рассматривалась модель упорядоченного смесевого состава, каждый элемент которого характеризуется двумя слоями и каждый слой имеет свою температуру. Один из слоев предполагается химически активным и перемещающимся относительно инертного слоя со скоростью  $v$ . Диффузией в активной среде пренебрегаем по сравнению с конвекцией. В системе координат, связанной с фронтом, уравнения модели имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \varphi c_1 \rho_1 w T_1' + \varphi \lambda_1 T_1'' - \alpha (T_1 - T_2) &= 0, \\ (1 - \varphi) c_2 \rho_2 (w - v) T_2' + (1 - \varphi) \lambda_2 T_2'' - (1 - \varphi) \rho_2 Q_2 (w - v) \eta' - \\ &\quad - \alpha (T_2 - T_1) = 0, \\ (w - v) \eta' + \Phi(\eta) k \exp(-E/RT_2) &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

При записи модели использованы традиционные обозначения:  $T_1, T_2$  — температура каркаса и активной среды;  $c_1, c_2$  — теплоемкости;  $\rho_1, \rho_2$  — плотности;  $\lambda_1, \lambda_2$  — коэффициенты теплопроводности;  $\varphi$  — объемная доля инерта;  $\alpha$  — параметр теплообмена;  $w$  — скорость фронта;  $v$  — скорость относительного движения активной среды;  $Q_2$  — тепловой эффект;  $\eta$  — глубина превращения;  $k$  — предэкспонент;  $E$  — энергия активации;  $R$  — универсальная константа;  $\Phi(\eta)$  — характеристика макрокинетики превращения, в дальнейшем рассматривается реакция первого порядка  $\Phi = 1 - \eta$ .

При анализе системы (1) будем рассматривать активированные процессы химического превращения, когда его основная часть протекает в узкой окрестности максимальной температуры. Вне этой зоны химическим превращением можно пренебречь ( $\Phi(\eta) \equiv 0$ ) и воспользоваться линейностью оставшейся части системы (1). В этом заключается метод «узкой зоны», широко используемый в теории горения [9, 10], он позволит получить ответ в аналитической форме.

Пусть узкая зона реакции сосредоточена в окрестности начала координат (это не является ограничением в силу инвариантности волнового решения относительно сдвига). Температуру за фронтом превращения определяем из первого интеграла системы

$$T_r = T_0 + \frac{(1 - \varphi) \rho_2 Q_2 (w - v)}{\varphi c_1 \rho_1 w + (1 - \varphi) c_2 \rho_2 (w - v)}, \quad (2)$$

где  $T_0 = T_{1,2}(-\infty)$  — исходная температура смеси. Для определенности считаем, что непрореагировавший состав находится слева от фронта. Поскольку исходное вещество проходит через зону реакции, справедливо очевидное ограничение  $v > w$ . Отметим некоторую особенность горения таких систем:  $T_r$  может быть меньше  $T_0$ , так как знаменатель в (2) может менять знак.

Введем параметры

$$\kappa = \alpha/w^2, \quad u = v/w, \quad (3)$$

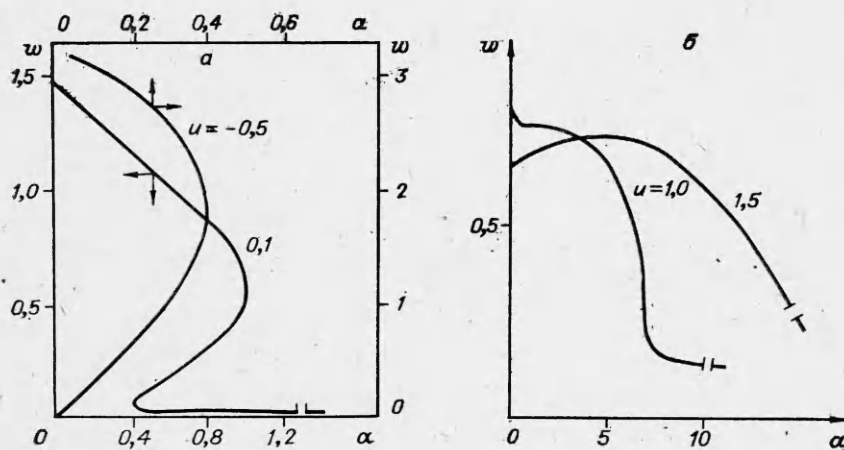


Рис. 1. Зависимость скорости горения от теплоотвода;  $\varphi = 0,5$ ,  $\rho_2 Q_2 = 333$ ,  $c_1 \rho_1 = 0,4$ ,  $c_2 \rho_2 = 0,4$ ,  $\lambda_1 = 0,04$ ,  $\lambda_2 = 0,01$ ,  $k = 10^{10}$ ,  $E = 36\,000$ ,  $T_0 = 300$ .

которые в силу независимости  $\alpha$  и  $v$  можно выбрать в качестве независимых, а после определения  $w$  — вычислить  $\alpha$  и  $v$ .

Из непрерывности полей температур  $T_1$  и  $T_2$ , а также непрерывности тепловых потоков по инертному слою находим решение вне узкой зоны (решение линейной части (1)), максимальную температуру в зоне реакции  $T_{\max}$  и тепловые потоки по активной среде из зоны реакции. Решая укороченную систему, содержащую главные для узкой реакционной зоны члены, и сопрягая с решением вне зоны реакции, определяем  $\eta_{\max}$  (глубина превращения соответствующая  $T_{\max}$ ) и скорость фронта, формула для которой имеет вид

$$w^2 = \frac{\lambda_2 R T_{\max}^2 k \exp(-E/RT_{\max})}{E \rho_2 Q_2 (1-u)^2 [1 + (1-\eta_{\max}) \ln(1-\eta_{\max})]} \quad (4)$$

Наконец, согласно (3), находим значения  $v$  и  $\alpha$ , которым соответствуют заданные вначале  $u$  и  $x$ . Отметим, что метод позволяет учитывать зависимость коэффициента теплообмена от  $v$ ,  $w$ .

При исследовании сложных процессов горения, когда нелинейность задачи существенно осложняет решение, теоретически часто используют для скорости горения формулу из [9], но подставляя в нее соответствующую температуру зоны реакции. Найденное в данной работе выражение для скорости фронта указывает на возможность такого подхода. Если учесть малость величины  $1 - \eta_{\max}$  и приближенный характер вычислений, то формула (4) в точности совпадает с аналитическим представлением, полученным в [9], только в качестве температуры следует подставлять температуру зоны реакции.

В случае  $\alpha \rightarrow \infty$  получаем однотемпературный режим  $T_1 = T_2$ . Система (1) упрощается и теряет одно уравнение:

$$[\varphi c_1 \rho_1 w + (1-\varphi) c_2 \rho_2 (w-v)] T' + [\varphi \lambda_1 + (1-\varphi) \lambda_2] T'' + (1-\varphi) \rho_2 Q_2 \Phi(\eta) k e^{-E/RT} = 0, \quad (5)$$

$$(w-v) \eta' + \Phi(\eta) k e^{-E/RT} = 0.$$

Приближенный анализ (5) проводится совершенно аналогичным образом.

Полный анализ физико-химических характеристик горения, вытекающий из анализа решений модели (1), представляет самостоятельный интерес. Остановимся здесь лишь на некоторых его аспектах, для этого приведем в качестве иллюстрации (рис. 1, а, б) серию расчетов, характеризующих значение скорости фронта в зависимости от условий теплообмена при фиксированном значении параметра  $u$ . Из них следуют принципиальные физические выводы. Существуют (и успешно описыва-

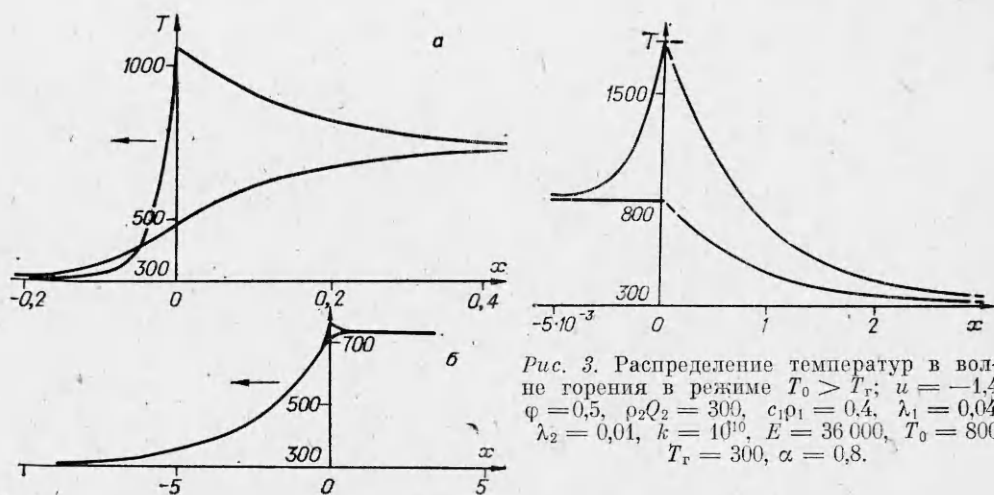


Рис. 2. Распределение температур во фронте горения двухкомпонентной смеси при высоко- (а) и низкоскоростном (б) режимах;  $u = 0,1$ ,  $\varphi = 0,5$ ,  $\rho_2 Q_2 = 333$ ,  $c_1 \rho_1 = 0,4$ ,  $c_2 \rho_2 = 0,4$ ,  $\lambda_1 = 0,04$ ,  $\lambda_2 = 0,01$ ,  $k = 10^{10}$ ,  $E = 36\,000$ ,  $T_0 = 300$ ,  $T_r = 736,1$ ,  $\alpha = 0,8$ .

Рис. 3. Распределение температур в волне горения в режиме  $T_0 > T_r$ ;  $u = -1,4$ ,  $\varphi = 0,5$ ,  $\rho_2 Q_2 = 300$ ,  $c_1 \rho_1 = 0,4$ ,  $\lambda_1 = 0,04$ ,  $\lambda_2 = 0,01$ ,  $k = 10^{10}$ ,  $E = 36\,000$ ,  $T_0 = 800$ ,  $T_r = 300$ ,  $\alpha = 0,8$ .

ются данной моделью) два качественно различных режима распространения фронта реакции (рис. 2). Один из них — высокотемпературный быстрый режим, когда распространение фронта определяется параметрами активной среды, а тепловой обмен компонентов носит второстепенный характер. При низкоскоростном режиме, наоборот, главную роль играет теплообмен между реагентом и инертном, который определяет температуру в зоне интенсивного химического превращения и медленную скорость волны горения. Переход от одного режима к другому может иметь не только критический, но и гистерезисный характер. Следовательно, возможна неединственность фронтальных режимов распространения волны горения. В зависимости от условий инициирования реализуется либо низкоскоростной, либо высокоскоростной режим горения. В целом результаты анализа совпадают с теоретическими и экспериментальными данными, приведенными в [1—3]. Новым фактом, опущенным в [3], для анализа подобных систем является возможность существования стационарных высокоинтенсивных фронтальных режимов с  $T_0 > T_r$  (рис. 3), которые могут представлять интерес в теории химических реакторов. В качестве инертного компонента в этом случае следует рассматривать охлаждающую среду, движущуюся навстречу активной массе. В соответствующей системе координат математическое описание процесса совпадает с (1). При достаточно интенсивном теплообмене между компонентами такой режим не реализуется в силу больших теплототерь из активной среды. Как следствие этого, в однотемпературной модели (5) не существует решения, отвечающего такому режиму.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Бабкин, В. И. Дробышевич, Ю. М. Лаевский и др. ФГВ, 1983, 19, 2.
2. В. С. Бабкин, В. И. Дробышевич, Ю. М. Лаевский и др. Докл. АН СССР, 1982, 265, 5.
3. Ю. М. Лаевский, В. И. Дробышевич, В. С. Бабкин и др. ФГВ, 1984, 20, 6.
4. Я. Б. Зельдович. Кинетика и катализ, 1961, 2, 3.
5. Т. П. Ивлева, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский. Докл. АН СССР, 1981, 256, 4.
6. Т. П. Ивлева, П. М. Кришеник, К. Г. Шкадинский. ФГВ, 1983, 19, 4.
7. Т. П. Ивлева, П. М. Кришеник, А. Г. Мержанов и др. Хим. физика, 1983, 2, 9.
8. К. Г. Шкадинский, П. М. Кришеник. ФГВ, 1985, 21, 2.
9. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 1.
10. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 1.

Поступила в редакцию 26/VIII 1985