

О ЗАЖИГАНИИ, ПОГАСАНИИ И ТЕПЛОМ ГИСТЕРЕЗИСЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

И. Г. АССОВСКИЙ

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 117977 Москва

Теоретически исследованы критические условия зажигания и погасания в случае гетерогенной экзотермической реакции, протекающей на равнодоступной поверхности канала или поры. Особое внимание уделено эффекту теплового гистерезиса реакции (превышения температуры зажигания над температурой погасания), обеспечивающему определенную устойчивость реакции к изменениям внешних условий. Предложена и обоснована модель процесса, позволяющая анализировать основные закономерности теплового режима реакции с учетом особенностей распределения тепловых потоков из зоны реакции в реагирующую среду и в стенку канала. Установлена зависимость критических условий зажигания и погасания от констант скорости тепловыделения и порядка реакции, теплофизических и геометрических характеристик системы. Предложено правило, позволяющее оценивать влияние теплотерь на критические явления и тепловой гистерезис реакции на охлаждаемой поверхности, в случае, когда известны критические условия для реакции на адиабатической поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные реакции играют важную роль в процессе воспламенения и горения смесевых топлив, пористых материалов, одиночных частиц и аэрозвесей. Известно, что экзотермическая гетерогенная реакция может устойчиво протекать в двух стационарных режимах: низкотемпературном (кинетическом) или высокотемпературном (диффузионном) [1]. При этом критические условия зажигания (перехода реакции от низкотемпературного режима к высокотемпературному) могут заметно отличаться от условий погасания (явление гистерезиса). Определение критических условий переключения реакции и их зависимости от характеристик реагирующей системы представляют большой интерес как для теории гетерогенных реакций, так и для ее многочисленных приложений.

Существующие модели теплового режима реакции (см., например, [1-3]), начиная с работ Франк-Каменецкого [1] и Бубена [2], используют ряд принципиальных допущений (отсутствие теплотерь, большая энергия активации, нулевой или первый порядок реакции и т. д.), которые не всегда реализуются. Так, предположение об отсутствии теплотерь (все тепло реакции потребляется реагентом, диффундирующим к поверхности) не выполняется в случае реакции, протекающей на охлаждаемой стенке. Потери тепла, идущего на нагрев

стенки, могут быть соизмеримы или превосходить количество тепла, потребляемого самим реагентом. Такая ситуация характерна для волн гетерогенных реакций распространяющихся по каналам и порам в крупнозернистых пористых средах (гетерогенное горение, гетерогенный катализ) [4-6].

Поэтому в данной работе предлагается более общая модель, свободная от упомянутых ограничений. Основное внимание уделяется квазистационарному режиму реакции. Установлена зависимость критической температуры и концентрации реагента от констант скорости реакции и параметров тепло- и массообмена реагирующей поверхности. Предложено правило, позволяющее оценивать влияние теплотерь на критические условия зажигания и погасания реакции на охлаждаемой поверхности, в случае, когда известны критические условия для реакции на адиабатической поверхности.

1. МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА И ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим гетерогенную реакцию, протекающую на внутренней поверхности канала (рис. 1), длина которого столь мала, что реакционную поверхность можно считать равнодоступной для реагента. Будем предполагать, что стенка реактора непроницаема для реагента. При этом тепло реакции расходуется на нагрев реагента и стенки канала.

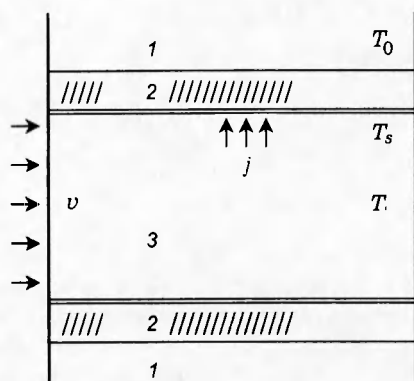


Рис. 1. Схема процесса и распределение тепловых и массовых потоков:

1 — стенка (хладоагент), 2 — поверхностный слой стенки, 3 — канал; v — скорость движения реагента, j — диффузионный поток реагента

Скорость потребления тепла стенкой зависит от условий теплообмена на ее границах, распределения температуры и теплофизических характеристик по ее толщине, а также от предыстории процесса. Рассмотрим достаточно общий случай, когда имеется поверхностный слой толщиной h , теплопроводность которого столь велика, что можно пренебречь изменением температуры по его толщине и считать ее равной T_s (например, металлическое покрытие на керамической подложке). В частном случае h может совпадать с толщиной стенки или быть равной нулю. Скорость теплоотвода вглубь стенки во многих случаях пропорциональна перепаду температур $T_s - T_0$, где T_0 — температура в глубине стенки (или температура хладоагента, охлаждающего стенку).

Из законов сохранения потоков массы и энергии следует система уравнений, определяющая тепловой режим гетерогенной реакции:

$$\rho_s c_s h \frac{dT_s}{dt} = I_T,$$

$$I_T = qF(Y_s, T_s) - \alpha(T_s - T) - \alpha_s(T_s - T_0), \quad (1)$$

$$l_y \frac{dY_s}{dt} = I_Y, \quad I_Y = \beta(Y - Y_s) - F_s(Y_s, T_s).$$

Здесь $T(t)$, $Y(t)$ — температура и концентрация реагента (индекс s везде соответствует значениям у поверхности канала); t — время, с; I_T и I_Y — источники тепла и массы; ρ и c — плотность, г/м³, и теплоемкость, Дж/(г·К); F — скорость реакции, г/(м²·с); q — тепловой эффект реакции на единицу массы реагента, Дж/г; $\beta = NuD/d_e$ — коэффициент массо-

отдачи, м/с; D — коэффициент диффузии реагента, м²/с; $d_e = 4S/P$ — гидравлический диаметр канала, S и P — площадь и периметр поперечного сечения канала; Nu — критерий Нуссельта, определяемый с помощью полуэмпирических соотношений, связывающих Nu с критериями Рейнольдса $Re = vd_e/\nu$ и Грасгофа $Gr = gd_e^3(T_s - T)/\nu^2 T$: $Nu = Nu(Re, Gr)$; v — скорость движения реагента; ν — кинематическая вязкость, м²/с; l_y — характерная толщина пограничного слоя потока; α — коэффициент теплообмена поверхности стенки канала, Вт/(м²·К), $\alpha = Nu\lambda/d_e$, λ — теплопроводность реагирующей среды, Вт/(м·К); α_s — коэффициент теплоотдачи вглубь стенки, Вт/(м²·К).

Следует отметить, что система уравнений (1) определяет также тепловой режим гетерогенной реакции на поверхности достаточно тонкой металлической проволоки ($h = r/2$) или сферической частицы ($h = r/3$), где r — радиус проволоки или частицы. При этом $\alpha_s = 0$.

В дальнейшем будем предполагать, что скорость гетерогенной реакции F зависит от Y_s и T_s в соответствии с законом Аррениуса [1]:

$$F_s = K_s Y_s^n, \quad K_s = z \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right), \quad (2)$$

где z — предэкспонент; E — энергия активации; R — газовая постоянная.

Динамика поведения реагирующей системы при изменении исходных параметров T , Y во многом определяется существующими квазистационарными режимами реакции, для которых источники I_T и I_Y обращаются в нуль (особые точки системы уравнений (1)):

$$\begin{aligned} \beta(Y - Y_s) &= F(Y_s, T_s), \\ qF &= \alpha(T_s - T) + \alpha_s(T_s - T_0). \end{aligned} \quad (3)$$

В квазистационарном режиме диффузионный поток реагента к поверхности канала $j = \beta(Y - Y_s)$ полностью потребляется гетерогенной реакцией.

Система уравнений (3) позволяет определить критические условия существования квазистационарного режима реакции.

2. КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА РЕАКЦИИ

Преобразуем систему уравнений (3) к более явным соотношениям для квазистационарных величин T_s и Y_s :

$$T_s = T_0' + \frac{q\beta(Y - Y_s)}{\alpha + \alpha_s}, \quad Y_s^n = \frac{\beta(Y - Y_s)}{K_s}, \quad (4)$$

где T'_0 — эффективная температура среды, окружающей реагирующую поверхность:

$$T'_0 = \frac{\alpha T + \alpha_s T_0}{\alpha + \alpha_s} \quad (5)$$

В предельном случае бесконечно малых теплопотерь ($\alpha_s \rightarrow 0$) (в литературе обычно рассматривается этот случай (см., например, [1-3])) температура T'_0 совпадает с температурой реагента T вдали от поверхности. В противоположном предельном случае ($\alpha \ll \alpha_s$, например, реагирующий газ и теплопроводящая охлаждаемая стенка) T'_0 совпадает с T_0 . В этом случае исходная температура реагента не оказывает влияния на тепловой режим реакции.

Как видно из (4) и (2), значения Y_s и T_s находятся в сильной зависимости от соотношения величин βY и $Y^m K_s$. Температура T_* , при которой достигается их равенство:

$$K_s(T_*) = \beta Y^{m-1}; \quad T_* = \frac{E}{R} \ln \frac{z}{\beta Y^{m-1}}, \quad (6)$$

является важным характерным масштабом температуры реакции. Небольшие отклонения T_s от значения T_* приводят к большим изменениям концентрации Y_s . Таким образом, температура T_* — своеобразный водораздел между кинетическими:

$$T_s < T_*, \quad Y_s \cong Y, \quad T_s \cong T'_0 + \frac{qK_s Y^m}{\alpha + \alpha_s} \quad (7)$$

и диффузионными:

$$T_s > T_*, \quad Y_s \ll Y, \quad T_s \cong T'_0 + \frac{q\beta Y}{\alpha + \alpha_s} \quad (8)$$

режимами гетерогенной реакции.

Критическая температура реакции T_* является комплексным параметром, зависящим как от констант скорости химической реакции, так и от коэффициентов тепло- и массообмена. Однако в отличие от T_s (см., (7), (8)) температура T_* не зависит от теплового эффекта реакции. Как видно из (6), влияние концентрации Y на температуру T_* довольно слабое, особенно если порядок реакции близок к единице, а при $m = 1$ значение T_* не зависит от Y . В качестве примера в таблице представлены значения температуры T_* , рассчитанные для условий гетерогенного горения углеродного канала различных диаметров, при вдуве газовой смеси 80% N_2 + 20% O_2 . В расчетах использованы константы скорости реакции, предложенные Вулисом [1]: $m = 1$, $z = 3,5 \cdot 10^6$ см/с, $E = 29,6$ ккал/моль; $D = 0,2$ см²/с. Принятое значение $Nu = 4$ соответствует ламинарному движению газа с достаточно малой скоростью v .

Значения характерной температуры при гетерогенном горении углеродного канала ($C+O_2$), в зависимости от диаметра канала

d_e , см	T_* , К	$R(T_*)^2/E$, К	$(T_s)_{\max}$, К
0,1	1140	90	960
1,0	970	65	840
10	840	50	740

3. КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЗАЖИГАНИЯ И ПОГАСАНИЯ РЕАКЦИИ. ЯВЛЕНИЕ ГИСТЕРЕЗИСА

Для анализа решений системы уравнений (4) преобразуем ее к безразмерному виду, используя температуру T_* :

$$\exp \frac{\theta}{1 + \varepsilon \theta} = \frac{1 - \zeta}{\zeta^m}, \quad (9)$$

$$\theta = \theta_0 + \gamma(1 - \zeta), \quad (10)$$

где

$$\theta = (T_s - T_*) \frac{E}{R(T_*)^2},$$

$$\theta_0 = (T'_0 - T_*) \frac{E}{R(T_*)^2}, \quad \varepsilon = \frac{RT_*}{E}, \quad (11)$$

$$\gamma = \frac{\beta q Y E}{(\alpha + \alpha_s) R(T_*)^2}, \quad \zeta = \frac{Y_s}{Y}.$$

Подставив (10) в (9), получим уравнение для квазистационарного значения концентрации ζ :

$$\gamma(1 - \zeta) + \frac{\ln((1 - \zeta)/\zeta^m)}{1 - \varepsilon \ln((1 - \zeta)/\zeta^m)} = -\theta_0, \quad (12)$$

$$0 < \zeta < 1.$$

Из (12) легко усмотреть, что критические значения температуры θ_0 и концентрации γ соответствуют локальному минимуму и максимуму функции $f(\zeta)$ — левой части уравнения (12). Анализ экстремумов функции $f(\zeta)$ позволяет получить соотношения для критических значений $\theta_{0,*}$ и γ_* .

Рассмотрим подробно случай $m = 1$, $\varepsilon = 0$, наиболее распространенный в литературе [1-3].

Исключив из (9) ζ с помощью (10), получим уравнение для температуры поверхности θ :

$$\frac{1}{1 + \exp(-\theta)} = \frac{\theta - \theta_0}{\gamma}. \quad (13)$$

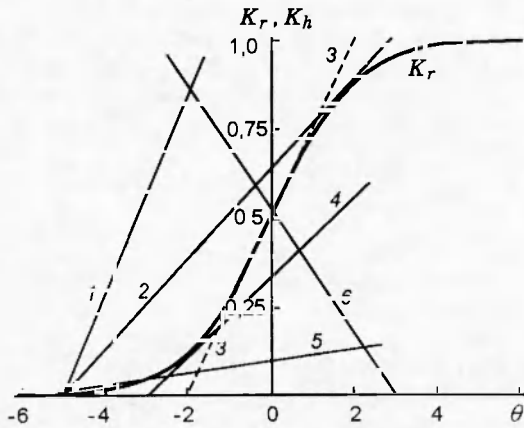


Рис. 2. Соотношение между относительными скоростями потребления (K_h) и выделения (K_r) тепла на реагирующей поверхности:

1-6 — линии K_h : $\theta_0 = -5$ (1, 2, 5); -3 (4); -2 (3); 3 (6); $\gamma > 0$ (1-5), $\gamma < 0$ (6)

Функцию $K_r(\theta)$, представляющую левую часть уравнения (13), можно рассматривать как относительную скорость тепловыделения реакции. Зависимость $K_r(\theta)$ изображена на рис. 2 в виде s -образной кривой. Правую часть уравнения (13), обозначаемую K_h , можно рассматривать как относительную скорость теплоотвода с поверхности канала. На рис. 2 показаны графики функций $K_h(\theta)$ при различных значениях параметров θ_0 и γ , которые характеризуют температуру T_0' и концентрацию реагента Y в ядре потока (см. (11)).

Из рис. 2 видно, что в случае эндотермической реакции (кривая 6, $\gamma < 0$) существует единственное решение θ уравнения (13) при любой температуре θ_0 , причем $\theta < \theta_0$. Однако в случае экзотермической реакции ($\gamma > 0$) возможно существование как одного корня уравнения (13) (кривые 1, 3), так и двух (кривые 2, 4) или трех корней (кривая 5). Такая ситуация достаточно типична для химических процессов, сопровождающихся выделением тепла (горение, тепловой взрыв) [1].

Из рис. 2 видно, что критические значения параметров θ_0 и γ , определяющие границы существования диффузионных и кинетических режимов реакции, соответствуют условию касания прямых $K_h(\theta)$ с s -образной кривой $K_r(\theta)$:

$$K_r(\theta) = K_h(\theta), \quad \frac{dK_r(\theta)}{d\theta} = \frac{dK_h(\theta)}{d\theta}. \quad (14)$$

Из (13) и (14) следует соотношение между критическими значениями $\theta_{0,*}$ и γ_* , которое

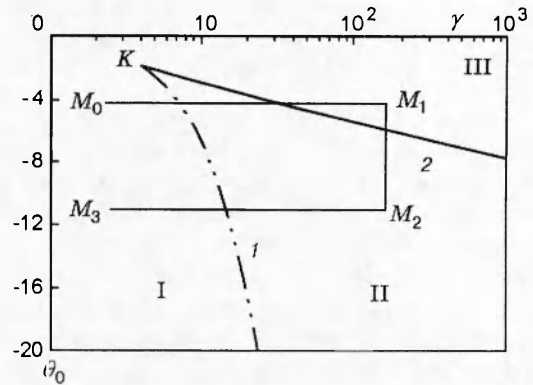


Рис. 3. Границы областей высокотемпературного и низкотемпературного режимов реакции:

I — область низкотемпературного (кинетического) режима, II — область существования кинетического и диффузионного режимов реакции, III — область высокотемпературного (диффузионного) режима; 1 и 2 — критические условия погасания и зажигания реакции

удобно представить в параметрической форме:

$$\theta_{0,*} = -(1 + \exp \theta - \theta), \quad (15)$$

$$\gamma_* = (1 + \exp \theta)(1 + \exp(-\theta)), \quad -\infty < \theta < +\infty,$$

где θ соответствует температуре в точке касания кривых $K_r(\theta)$ и $K_h(\theta)$.

График зависимости (15) (рис. 3) имеет две ветви. Одна из них (кривая 2, $\theta < 0$) отвечает критическим условиям «зажигания» реакции $(\theta_{0,*})_i$; (в литературе часто используется термин «самовоспламенение»). Другая ветвь ($\theta > 0$) соответствует условиям «погасания» реакции $(\theta_{0,*})_e$. Указанные ветви разделяют множество возможных значений параметров θ_0 и γ на три области: I — определяет условия существования лишь низкотемпературных режимов реакции, II — соответствует условиям существования как низкотемпературных, так и высокотемпературных режимов, III — определяет условия, при которых существуют лишь высокотемпературные режимы реакции. В области II реализация того или иного режима зависит от предыстории пересечения границ при попадании системы в эту область, что характерно для гистерезисных явлений [7].

При заданном значении θ_0 уменьшение концентрации реагента приводит к увеличению наклона прямой $K_h(\theta)$ (линии 1, 2, 5 на рис. 2). Если при достаточно большой концентрации реагента возможен как низкотемпературный, так и высокотемпературный режим реакции (прямая 5 на рис. 2, точка M_2

на рис. 3), то при достаточно малой концентрации реагента становится возможен только низкотемпературный режим (кривая 1 на рис. 2). Этой ситуации соответствует на рис. 3 движение от точки M_2 к точке M_3 . Если же начать увеличивать температуру θ_0 (сместить прямую 1 на рис. 2 вправо, двигаться вверх от точки M_2 на рис. 3), то при определенной критической температуре $\theta_{0,*}$ (кривые 3, 4 на рис. 2) низкотемпературный режим реакции становится невозможным. В этом случае происходит переключение реакции на высокотемпературный диффузионный режим, т. е. зажигание.

С помощью (15) можно получить асимптотики (при $|\theta| \gg 1$) для кривых зажигания $(\theta_{0,*})_i$ и погасания $(\theta_{0,*})_e$, а также для величины эффекта гистерезиса $(\theta_{0,*})_i - (\theta_{0,*})_e$:

$$(\theta_{0,*})_i \cong -(1 + \ln(\gamma - 2)); (\theta_{0,*})_e \cong 2 - \gamma. \quad (16)$$

Из формулы (15) следует, что критические значения $\theta_{0,*}$ ограничены сверху величиной $\theta_{0,*} = -2$. При такой температуре θ_0 критическая величина параметра γ достигает минимума ($\gamma_* = 4$). Экстремальным критическим значениям параметров θ_0 и γ соответствует касание кривых K_h и K_r при $\theta = 0$ (линия 3 на рис. 2). При $\theta_{0,*} = -2$ и $\gamma_* = 4$ условие зажигания совпадает с условием погасания. При $\gamma > 4$ критическая температура зажигания $(\theta_{0,*})_i$ (линия 2 на рис. 3) превышает критическую температуру погасания $(\theta_{0,*})_e$ (линия 1 на рис. 3). Чтобы погасить реакцию (перейти от высокотемпературного режима к низкотемпературному) при заданной относительной концентрации реагента, необходимо понизить его температуру θ_0 до величины меньшей, чем критическая температура зажигания (явление гистерезиса). Соответственно для гашения реакции (на рис. 3 движение по горизонтали от M_1 до M_0) необходимо понизить концентрацию до величины меньшей, чем критическая концентрация зажигания $\gamma_i(\theta_0)$. Тем самым явление гистерезиса обуславливает определенную устойчивость кинетического и диффузионного режимов реакции.

По аналогии с тепловым гистерезисом веществ (различием между температурами обратимых фазовых превращений [7]) рассмотренное явление может быть названо тепловым гистерезисом гетерогенной экзотермической реакции.

Из рис. 3 видно, что эффект теплового гистерезиса усиливается с понижением θ_0 и увеличением γ , но ослабевает с увеличением T_* .

Эффект гистерезиса исчезает при значениях γ и θ_0 , близких к максимальным критическим (точка K на рис. 3, прямая 3 на рис. 2). Переход реакции из диффузионной области III в кинетическую I (см. рис. 3) и обратно может быть осуществлен непрерывным образом, если параметры системы в процессе перехода не достигают критических значений (переход вокруг критической точки K на рис. 3). В приведенной выше таблице представлены значения характерных температур, рассчитанные для условий гетерогенного горения углеродного канала. Температура $(T_i)_{\max}$ соответствует максимальной температуре воспламенения, совпадающей с температурой погасания: $(\theta_{0,*})_i = (\theta_{0,*})_e = -2$.

Напомним, что формулы для критических условий зажигания и погасания реакции (13)–(15) были получены в предположении реакции первого порядка и достаточно большой энергии активации ($m = 1, \varepsilon = 0$). Аналогичным образом с помощью уравнения (12) можно получить критические зависимости для произвольного порядка реакции и конечной энергии активации. Однако использование одного из условий ($m = 1$ или $\varepsilon = 0$) позволяет получить формулы в аналитическом виде.

Результирующие соотношения для критических величин $\theta_{0,*}$ и γ_* удобно представить в параметрической форме ($\theta \equiv \ln((1 - \zeta)/\zeta^m)$):

$$\begin{aligned} \gamma_* &= (\zeta(1 - \zeta)(1 - \varepsilon\theta)^2)^{-1}, \\ \theta_{0,*} &= \theta/(1 - \varepsilon\theta) - \zeta^{-1}(1 - \varepsilon\theta)^{-2}, \quad m = 1; \\ \gamma_* &= (m + (1 - m)\zeta)/(\zeta(1 - \zeta)), \\ \theta_{0,*} &= \theta - \gamma_*(1 - \zeta), \quad \varepsilon = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Графики зависимостей (17) (рис. 4) так же, как и (15), имеют две ветви (кривые зажигания и погасания), которые разделяют область значений параметров θ_0 и γ на три подобласти. Критическая температура зажигания (кривые 1, 1' на рис. 4) при $\gamma_* > \gamma_{\min}(m, \varepsilon)$ превышает критическую температуру погасания (кривые 2, 2' на рис. 4) (тепловой гистерезис реакции). Видно, что эффект теплового гистерезиса усиливается с понижением θ_0 и увеличением γ . Эффект исчезает при критических значениях γ_* и $\theta_{0,*}$, близких к экстремальным $(\gamma_*)_{\min}$ и $(\theta_{0,*})_{\max}$. Переключение реакции можно осуществить непрерывным образом, если параметры системы в процессе перехода не достигают критических значений.

Константы скорости реакции ε и m заметно влияют не только на критические условия существования кинетического режима, но

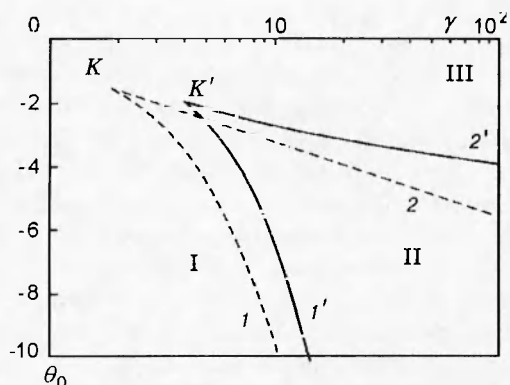


Рис. 4. Влияние констант скорости реакции m и ϵ на критические условия погасания (1, 1') и зажигания (2, 2')

1, 2 — $m = 0, 1, \epsilon = 0$; 1', 2' — $m = 1, \epsilon = 0, 1$

и на положение кривой погасания (см. рис. 4). Эту взаимосвязь можно использовать для определения макрокинетики высокотемпературных реакций аналогично методу определения констант скорости низкотемпературной реакции по критическим условиям зажигания [2, 3].

4. ПРЕДЕЛ СУЩЕСТВОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим влияние теплотерь и других характеристик системы на предел существования критических явлений и сопоставим полученные результаты с известными в литературе формулами для реакции на адиабатической поверхности. С этой целью перепишем в размерном виде вытекающее из (15) ($m = 1, \epsilon = 0$) условие ($\theta_0 \leq -2, \gamma \geq 4$):

$$\beta q Y \geq 4(\alpha + \alpha_s) \frac{RT_*^2}{E}, \quad (18)$$

$$T \leq \left(T_* - \frac{2RT_*^2}{E} - \frac{\alpha_s T_0}{(\alpha + \alpha_s)(1 + \alpha_s/\alpha)} \right).$$

Формулы (18) дают возможность оценить предельные значения температуры и концентрации реагента в ядре потока, зная коэффициенты тепло- и массообмена, а также константы скорости тепловыделения реакции.

В случае пренебрежимо малых теплотерь ($\alpha_s \ll \alpha$, адиабатическая поверхность) условие (18) принимает простой вид:

$$\beta q Y \geq 4\alpha - \frac{RT_*^2}{E}, \quad T \leq T_* - \frac{2RT_*^2}{2E}. \quad (19)$$

Согласно Франк-Каменецкому [1] критические явления при $m = 1, \epsilon = 0$ возможны, если выполнены условия

$$\beta q Y > 4\alpha \frac{RT^2}{E}, \quad (20)$$

$$q Y z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) < \frac{4\alpha(RT^2/E)}{e^z}.$$

Для оценки предельных значений исходной температуры T и концентрации реагента Y с помощью условия Франк-Каменецкого необходимо найти решение системы (20). Воспользовавшись (19) и подставив его в (20), легко убедиться, что (19) является решением для (20) с учетом (6) и принятого допущения $RT/E \ll 1$.

Согласно Бубену [2] предельное условие, при котором перестают существовать критические явления, определяется уравнениями

$$\beta q Y = \alpha(1 + \sqrt{m})^2 \frac{RT^2}{E}, \quad (21)$$

$$T_s - T = (1 + \sqrt{m}) \frac{RT^2}{E}.$$

Чтобы оценить предельные значения Y и T с помощью условия Бубена необходимо привлечь дополнительное уравнение для предельного значения температуры поверхности T_s . Однако из (19) и (21) можно усмотреть, что при достаточно больших значениях энергии активации предельные значения температур T и T_s близки между собой и мало отличаются от T_* . (Это обстоятельство подчеркивает важную роль температуры T_* как масштаба для предельных значений температур T и T_s). Таким образом, условия (19)–(21) формально близки между собой (для $m = 1$). Однако условие Бубена, в отличие от (19), не определяет явно предельные значения критической температуры и концентрации реагента (соответствующие точке K на рис. 3).

Анализируя влияние теплотерь на условие существования критических явлений, следует отметить, что соотношения (18) можно формально получить из (19), заменив коэффициент теплообмена α на $(\alpha + \alpha_s)$, а исходную температуру реагента T эффективной величиной T_0 (5). Из системы уравнений (4) для квазистационарного режима можно усмотреть, что это правило справедливо и в общем случае для любого порядка реакции. Так, согласно [3] предельное условие для реакции нулевого порядка имеет вид

$$\beta q Y = \alpha \frac{RT^2}{E} \left(1 + \frac{2RT}{E} \right). \quad (22)$$

Используя указанное выше правило, преобразуем (22) к более общему условию, учитывающему возможные теплотери:

$$\beta q Y = R(\alpha T + \alpha_s T_0)^2 \frac{1 + 2RT'_0/E}{(\alpha + \alpha_s)E}.$$

Аналогично можно оценивать влияние теплотери на критические явления в охлаждаемом реакторе, зная из эксперимента или теории условия зажигания или погасания гетерогенной реакции в адиабатическом реакторе.

В заключение рассмотрим ограничения на область приложения полученных результатов, связанные с исходными предположениями.

Большинство использованных в рассмотренной модели предположений традиционны для теории гетерогенных реакций [1, 3]. Анализ возможных погрешностей достаточно подробно рассмотрен в [1]. Так, предположение о равнодоступности реагирующей поверхности нарушается в случае достаточно протяженных каналов или пор. В таком случае полученные решения могут применяться для анализа теплового режима реакции в любом сечении канала.

Использовавшееся в (1) и (3) допущение о равномерном распределении температуры в поверхностном слое стенки толщиной h не принципиально и применялось лишь для упрощения формул. Полученные результаты можно распространить на более общий случай различающихся температур поверхностей. Для этого вместо коэффициента теплоотдачи α_s необходимо подставлять меньшую величину, определяемую выражением $\alpha_s/(1 + h\alpha_s/\lambda_s)$, где h и λ_s — толщина и теплопроводность материала поверхностного слоя стенки.

В некоторых системах возможна ситуация, когда толщина стенки соизмерима или много больше диаметра канала (поры). В таких случаях наибольший интерес представляют переходные квазистационарные распределения температуры в стенке. При этом теплотери от охлаждения внешней поверхности стенки, как правило, малы по сравнению с теплом, поглощаемым самой стенкой. Тепловой баланс на реагирующей поверхности и в этом случае определяется уравнением (3), в котором T_0 — температура в глубине стенки, а коэффициент теплоотдачи равен $\alpha_s = \lambda_s/r$ (r — радиус канала) [8].

Полученные решения будут полезны при анализе причин нестационарных явлений и пульсаций теплового режима гетерогенной ре-

акции [9, 10], наблюдающихся в области параметров, близкой к критическим условиям. В частности, полученные критические условия позволяют понять тепловую структуру волн гетерогенной реакции [11, 12], а также причины наблюдаемых в эксперименте разнообразных критических явлений [3–6, 10]. Среди них — существование критических значений концентрации и температуры реагента (в литературе часто используются термины «кислородный» и «температурный» индексы), начиная с которых возможно распространение высокотемпературных волн реакции.

Как было отмечено, исходная система уравнений (1) определяет также тепловой режим реакции на поверхности тонкой проволоки или частицы. Поэтому можно ожидать, что полученные результаты будут полезны, например, при анализе экспериментальных данных по кинетике химических реакций на металлической поверхности. Вместе с тем необходимо учитывать возможность большого расхождения между температурой проволоки T_s и окружающей среды T при термодинамической диагностике структуры волн горения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33775).

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. Бубен Н. Я. Метод определения кинетических характеристик гетерогенной экзотермической реакции // Журн. физ. химии. 1945. Т. 19, вып. 4–5. С. 250–252.
3. Розовский А. Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. С. 116–134.
4. Aris R. Introduction to the Analysis of Chemical Reactors. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1965.
5. Ohlemiller T. J. Modeling of smoldering combustion propagation // Progress in Energy and Combust. Sci. 1985. V. 11. P. 277–310.
6. Emig G. Reaktormodelle für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1986. Bd 90. S. 968–976.
7. Физическая энциклопедия. 1988. Т. 1. С. 492; БСЭ. 1952. Т. 11. С. 444.
8. Ассовский И. Г. Взаимодействие лазерного излучения с реагирующим веществом. Критический диаметр светового пучка // Докл. РАН. 1994. Т. 337, № 6. С. 752–756.

9. **Onken H. U., Wicke E.** Statistical fluctuations of temperature and conversion at the catalytic CO oxidation in an adiabatic packed bed reactor // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1986. Bd 90. S. 976-981.
10. **Ассовский И. Г., Бахман Н. Н., Кузнецов Г. П.** Низкотемпературные волны окисления в пористых твердых телах // Научная конф. ИХФ РАН. М.: ИХФ РАН, 1995. С. 44-45.
11. **Рыбанин С. С., Соболев С. Л.** Распространение волны горения по поверхности горючего материала при гетерогенной реакции // *Физика горения и взрыва.* 1988. Т. 24, № 4. С. 38-47.
12. **Assovskii I. G.** Filtrational propagation of heterogeneous exothermic reaction in a channel and in porous material // *Proc. of 26th Intern. Symp. on Combustion.* Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996. P. 66.

Поступила в редакцию 11/XI 1996 г.
