

Таблица 3

Работа	t , см	T , К	$w_o \cdot 10^5$, см/с	$w_p \cdot 10^7$, см/с	F	E , кДж/моль
[5]	5	1880	2,25	1,79	126	320
	10	1810	1,20	1,15	104	
	15	1730	0,43	0,73	59	
[6]	5	1800	2,90	0,96	302	300
	10	1730	1,10	0,618	178	
	15	1670	0,55	0,406	136	

Примечание. w_o , w_p — экспериментальная и расчетная скорости роста; $F = w_o/w_p$; E — энергия активации.

сажевых частиц, имеющих радикальную природу. Гибель зародышей на поверхности частиц приводит к наблюдаемому ускорению роста.

в отсутствие сажеобразования. С понижением температуры это отношение уменьшается. Начальная энергия активации роста сажевых частиц составляет 300—320 кДж/моль, что примерно в 2 раза выше энергии активации роста пироуглерода из ацетилен-а (138 кДж/моль).

3. Высокая энергия активации начальной скорости роста сажевых частиц объясняется участием в процессе зародышей

ЛИТЕРАТУРА

- Haynes B. S., Wagner H. Gg. Soot Formation // Progr. Energy Combust. Sci.—1981.—7.—P. 229.
- Lahaye J., Prado G. Mechanisms of carbon black formation // Chem. phys. of carbon/Ed. P. L. Walker, P. A. Thrower.—N. Y.: Marcel Dekker, 1978.
- Wagner H. Gg. Mass growth of soot // Soot in combust. system/Ed. Lahaye J. and Prado G.—N. Y.: Plenum Press, 1983.—P. 171.
- Baumgärtner L., Hesse D., Jander H. et al. Rate of soot growth in atmospheric premixed laminar flames // 20th Symp. (Int.) on Combust. The Combust. Inst., 1984.—P. 959.
- Bockhorn H., Fetting F., Wannemacher G. et al. Optical studies of soot particle growth in hydrocarbon oxygen flames // 19th Symp. (Int.) on Combustion. The Combust. Inst., 1982.—P. 1413.
- Bockhorn H., Fetting F., Heddrich A. et al. Surface growth of soot in flat flames // 7. Harris S. J., Weiner A. M. Some constraints on soot particle inception in premixed 20th Symp. (Int.) on Combust. The Combust. Inst., 1984.—P. 979.
- Теснер П. А. Кинетика образования пироуглерода // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ.—М.: ВИНТИ, 1987.—Т. 16.
- Арефьева Э. Ф., Теснер П. А. Скорость роста сажевых частиц // Вторая Всесоюз. конф. по технологическому горению.—Черноголовка, 1977.
- Теснер П. А., Шенин О. Г. Кинетика образования пироуглерода из ацетилена, винилацетилена и диацетилена // Кинетика и катализ.—1987.—28, № 3.—С. 747.
- Денисевич Е. В., Теснер П. А. Кинетика гетерогенного термического разложения толуола и ксилола // Нефтехимия.—1980.—20, № 3.—С. 390.
- Жеденева О. Б., Рафалькес И. С., Теснер П. А. Кинетика образования пироуглерода из фенола и хлорбензола // Химия твердого топлива.—1985.—№ 5.—С. 118.
- Теснер П. А. Чем объясняется падение скорости образования частиц сажи // ФГВ.—1989.—25, № 6.—С. 135.
- Теснер П. А. Зародыши сажевых частиц — радикалы // Там же.—1992.—28, № 3.

г. Москва

Поступила в редакцию 24/1 1992

УДК 536.46

В. Н. Пушкин, Г. С. Сухов, Л. П. Ярин

ТЕПЛОВЫЙ РЕЖИМ ДВУХФАЗНОГО ГАЗОКАПЕЛЬНОГО РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

Исследован тепловой режим газокapельного реактора идеального смешения. Процессы в реакторе рассмотрены на основе модели, учитывающей полидисперсность структуры рабочей смеси. Основное внимание уделено выявлению роли масштаба гетерогенности в развитии процессов в реакторе, работающем как в адиабатических условиях, так и в режиме теплообмена с внешней средой.

© В. Н. Пушкин, Г. С. Сухов, Л. П. Ярин, 1993.

Исследование двухфазных реакторов горения представляет существенный интерес для широкого класса технических устройств с раздельной подачей реагирующих компонентов, находящихся в различном агрегатном состоянии. Для таких реакторов характерна не только сильная зависимость параметров процесса от физико-химических свойств реагирующих компонентов, но и от структурных характеристик смеси, определяющих гидродинамику течения и интенсивность тепло- и массообмена. Это обстоятельство обуславливает своеобразный подход к описанию таких реакторов, заключающийся в рассмотрении протекания интенсивных химических реакций в условиях гидродинамического, теплового и диффузионного взаимодействия реагентов при наличии фазовых переходов.

Режимам работы двухфазных реакторов посвящено весьма ограниченное число работ, в которых методами тепловой теории горения исследованы стационарные состояния реакторов идеального смешения, работающих на пылеугольной взвеси, пузырьковых средах, а также фильтрационных реакторов горения [1—3]. В настоящей работе рассмотрен тепловой режим двухфазного газок капельного реактора идеального смешения.

Математическая модель реактора

Рассмотрим двухфазный реактор идеального смешения (рис. 1), работающий на монодисперсной газок капельной смеси с каплями сферической формы. Попадая в реактор, капли интенсивно перемешиваются. Их движение приобретает статистический характер, вследствие чего время пребывания t_r каждой из них в реакторе изменяется в диапазоне от $t_r = 0$ до $t_r = t_n$, где t_n — время полного испарения капли. Соответственно этому реагирующая среда в реакторе представляет собой полидисперсную газовзвесь, выгорающую в парофазном режиме.

Считается, что размер капель в исходной смеси достаточно мал, поэтому, находясь в реакторе, они могут рассматриваться как «вмороженные» в окружающую газовую фазу и не сталкивающиеся друг с другом. Это допущение справедливо при определенном соотношении характерного времени вязкого взаимодействия фаз $t_\mu = r_0^2 \rho_{21} / \nu_1$ и характерного гидродинамического времени пребывания вещества в реакторе $t_0 = V/G_0$: $t_\mu / t_0 \ll 1$, где r_0 — начальный радиус капли; $\rho_{21} = \rho_2 / \rho_1$ — отношение плотностей жидкой и газообразной фаз; V — объем реактора; G_0 — объемный расход вещества, поступающего в реактор.

При сделанных допущениях уравнения материального и теплового баланса вещества фаз и компонентов газовой фазы в реакторе в рамках модели взаимопроникающих континуумов принимают следующий вид:

$$\frac{d\rho_{1b}}{dt} = -W - \rho_{1b}j_K + M, \quad (1)$$

$$\frac{d\rho_{1a}}{dt} = -\mu W + \rho_{10}j_0 - \rho_{1a}j_K, \quad (2)$$

$$\frac{d\rho_{1n}}{dt} = (1 + \mu)W - \rho_{1n}j_K, \quad (3)$$

$$\frac{d\rho_1}{dt} = M + \rho_{10}j_0 - \rho_1 j_K, \quad (4)$$

$$\frac{d\rho_2}{dt} = \rho_{20}j_0 - \rho_2 j_K - M, \quad (5)$$

$$c_{p1} \frac{d(\rho_1 T_1)}{dt} + c_{p2} \frac{d(\rho_2 T_2)}{dt} = \dot{q}_T W - \dot{q}_M M - \frac{\alpha_c S_c}{V} (T_1 - T_c) + (c_{p1} \rho_{10} T_{10} + c_{p2} \rho_{20} T_{20}) j_0 - (c_{p1} \rho_1 T_1 + c_{p2} \rho_2 T_2) j_K, \quad (6)$$

где t — лабораторное время; ρ — эффективная плотность вещества; T — температура; c_p — удельная массовая изобарная теплоемкость; q_t , q_n — удельная теплота реакции и парообразования; W , M — объемная скорость реакции и парообразования; α_c — коэффициент теплоотдачи от газовой фазы к стенке реактора; S_c — площадь поверхности стенки реактора; T_c — температура стенки; $j_0 = G_0/V$ — объемный удельный расход вещества, поступающего в реактор; $j_n = G_n/V$ — объемный удельный расход вещества, удаляемого из реактора; μ — стехиометрический коэффициент реакции; нижние индексы 1 и 2 означают газовую и жидкую фазы; индексы a , b , и — окислитель, пары жидкости и продукт реакции в составе газовой фазы, 0 — состояние смеси на входе в реактор. Предполагается, что составляющие смеси поступают в реактор предварительно прогретыми: жидкость — до температуры кипения T_{20} , а газовая фаза — до некоторой температуры $T_{10} > T_{20}$. Эта мера снижает затраты теплоты в реакторе на прогрев поступающей смеси, что способствует устойчивой его работе на высокотемпературном режиме.

Поскольку парообразование в реакторе происходит в режиме кипения жидкости, температура последней T_2 связана с давлением p в реакторе условием на линии насыщения паров жидкости

$$T_2 = T_{20} = T(p). \quad (7)$$

Предполагается, что в химически активной смеси протекает реакция типа $a + b \rightarrow c$, развивающаяся в соответствии с макрокинетическим законом:

$$W = z\rho_1^a\rho_2^b \exp(-E/RT_1), \quad (8)$$

где z — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации реакции; R — универсальная газовая постоянная.

Принимая для описания распределения частиц жидкости по времени их пребывания в реакторе функцию $\varphi(t, t_r)$, определим объемную скорость парообразования интегральным соотношением

$$M = \frac{\rho_{20}}{m_0} \int_0^{t_n} \frac{\alpha S (T_1 - T_2)}{q_n} \varphi(t, t_r) dt_r, \quad (9)$$

в котором $m_0 = (4/3)\pi r_0^3 \rho_2^0$ — начальная масса капли; ρ_2^0 — физическая плотность жидкости; α — коэффициент межфазного теплообмена; S — площадь поверхности капли.

При нестационарных режимах работы реактора функция распределения также становится нестационарной и подчиняется уравнению

$$\frac{d\varphi}{dt} = F(t, t_r), \quad (10)$$

отражающему закономерность ее изменения во времени.

В подынтегральном выражении уравнения (9) содержится заранее неизвестная величина αS , значение которой определяется уравнением материального баланса для одиночной капли:

$$\frac{dm}{dt_r} = \frac{\alpha S (T_1 - T_2)}{q_n}, \quad (11)$$

где m — масса капли.

Предполагается, что давление в реакторе p , плотность и температура газовой фазы связаны уравнением состояния Клапейрона. В случае, когда объемное содержание конденсированной фазы в реакторе невелико в сравнении с содержанием газообразной, это уравнение приобретает вид

$$p = \rho_1 R_r T_1, \quad (12)$$

где R_r — газовая постоянная.

Определим массу и площадь поверхности капель соотношениями

$$m = (4/3) \pi r^3 \rho_2^0, \quad (13)$$

$$S = 4\pi r^2, \quad (14)$$

а коэффициент α — числом Нуссельта, которое для достаточно мелких частиц, в замороженных в окружающую среду,

$$\text{Nu} = 2\alpha r/\lambda_1 = 2 \quad (15)$$

(λ_1 — коэффициент теплопроводности газовой фазы).

При наличии соответствующих начальных условий полученная система уравнений (1) — (15) определяет все основные характеристики процесса, происходящего в реакторе. При этом предполагается, что давление в реакторе и расход j_0 на входе в реактор контролируются (заданные параметры).

Для удобства дальнейшего анализа перейдем в уравнениях (1) — (15) к безразмерным переменным:

$$c_{1j} = \rho_{1j}/\rho_0, \quad \bar{j}_k = j_k t_0, \quad c_1 = \rho_1/\rho_0, \quad c_2 = \rho_2/\rho_0,$$

$$\Theta_1 = E(T_1 - T_{10})/RT_{10}^2, \quad \Theta_2 = E(T_2 - T_{10})/RT_{10}^2, \quad \bar{\varphi} = \varphi t_0,$$

$$\bar{r} = r/r_0, \quad \tau = t/t_m, \quad \tau_r = t_r/t_0, \quad \bar{W} = Wt_m/\rho_0,$$

$t_m = (z\rho_0)^{-1} \exp(E/RT_{10})$ — характерное время развития реакции; нижний индекс $j = a, b, \text{п}$.

В новых переменных система определяющих процесс уравнений принимает вид

$$\frac{dc_{1b}}{d\tau} = -\bar{W} + \frac{\kappa - c_{1b}\bar{j}_k}{\text{Da}}, \quad (16)$$

$$\frac{dc_{1a}}{d\tau} = -\mu\bar{W} + \frac{c_{10} - c_{1a}\bar{j}_k}{\text{Da}}, \quad (17)$$

$$\frac{dc_{1\text{п}}}{d\tau} = (1 + \mu)\bar{W} - \frac{c_{1\text{п}}\bar{j}_k}{\text{Da}}, \quad (18)$$

$$\frac{dc_1}{d\tau} = \frac{\kappa + c_{10} - c_1\bar{j}_k}{\text{Da}}, \quad (19)$$

$$\frac{dc_2}{d\tau} = \frac{c_{20} - \kappa - c_2\bar{j}_k}{\text{Da}}, \quad (20)$$

$$\frac{d}{d\tau} [c_1(1 + \beta\Theta_1) + c_{21}c_2(1 + \beta\Theta_2)] = \left(\bar{W} - \frac{\kappa\epsilon}{\text{Da}} - \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\text{Se}} \right) \frac{\beta}{\gamma} +$$

$$+ \{c_{10} + c_{21}c_{20}(1 + \beta\Theta_2) - [c_1(1 + \beta\Theta_1) + c_{21}c_2(1 + \beta\Theta_2)]\bar{j}_k\}/\text{Da}, \quad (21)$$

$$\frac{d\bar{\varphi}}{d\tau} = \Phi(\tau, \tau_r), \quad (22)$$

$$\frac{d\bar{r}^2}{d\tau_r} = -\frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\omega}, \quad (23)$$

$$\Theta_2 = \Psi(\bar{p}), \quad (24)$$

$$\bar{W} = c_{1a}c_{1b} \exp\left(\frac{e_1}{1 + \beta\Theta_1}\right), \quad (25)$$

$$\kappa = \frac{3}{2} c_{20} \int_0^{\tau_{\text{п}}} \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\omega} \bar{r} \bar{\varphi} d\tau_r, \quad (26)$$

$$\bar{p} = c_1 A (1 + \beta\Theta_1), \quad (27)$$

$$\kappa = Mt_0/\rho_0, \quad c_{10} = \rho_{10}/\rho_0, \quad c_{20} = \rho_{20}/\rho_0,$$

$$c_{21} = c_{p2}/c_{p1}, \quad \beta = RT_{10}/E, \quad \gamma = c_{p1}RT_{10}^2/q_T E,$$

$$\Theta_c = E(T_c - T_{10})/RT_{10}^2, \quad \varepsilon = q_{II}/q_T,$$

$$\bar{p} = p/[\rho_0(j_0V/S_c)^2], \quad \omega = \frac{3}{2} \frac{q_{II}E}{RT_{10}^2} \frac{r_0}{\alpha_0 S_0 t_0},$$

$$\Phi = Ft_0^2/Da, \quad A = R_r T_{10}/(j_0V/S_c)^2, \quad \tau_{II} = t_{II}/t_0,$$

где $Da = z\rho_0 t_0 \exp(-E/RT_{10})$ — число Дамкелера; $Se = \frac{z\rho_0^2 q_T E \exp(-E/RT_{10})}{RT_{10}^2 \alpha_c S_c/V}$ — число Семенова.

Стационарные режимы реактора

Для описания стационарных состояний реактора в уравнениях (16)–(21) производные по времени необходимо положить равными нулю. В результате получим

$$\bar{W} = (\kappa - c_{1b}\bar{j}_K)/Da, \quad (28)$$

$$\mu\bar{W} = (c_{10} - c_{1a}\bar{j}_K)/Da, \quad (29)$$

$$(1 + \mu)\bar{W} = c_{1n}\bar{j}_K/Da, \quad (30)$$

$$c_{1j}K = \kappa + c_{10}, \quad (31)$$

$$\kappa = c_{20} - c_{2j}K, \quad (32)$$

$$\bar{W} = \kappa\varepsilon - \{ (c_{10} + c_{21}c_{20}(1 + \beta\Theta_2) - [c_1(1 + \beta\Theta_1) + c_{21}c_2(1 + \beta\Theta_2)]\bar{j}_K) (\gamma/\beta) \}/Da + (\Theta_1 - \Theta_c)/Se. \quad (33)$$

В стационарном режиме реактора температуры фаз Θ_1 и Θ_2 постоянны, что позволяет проинтегрировать (23) в пределах от текущего времени пребывания τ_r до максимального τ_{II} :

$$\bar{r}^2 = (\Theta_1 - \Theta_2)/\omega\tau_{II}(1 - \tau_r/\tau_{II}). \quad (34)$$

В момент поступления капли в реактор $\tau_r = 0$ и $\bar{r} = 1$. Используя это условие в формуле (34), получим соотношение

$$\tau_{II} = \omega/(\Theta_1 - \Theta_2), \quad (35)$$

подстановка которого в (26) и (34) позволяет преобразовать их к виду

$$\kappa = \frac{3}{2} \frac{c_{20}}{\tau_{II}} \int_0^{\tau_{II}} r\varphi d\tau_r, \quad (36)$$

$$\bar{r}^2 = 1 - \frac{\tau_r}{\tau_{II}}. \quad (37)$$

Как и в работе [1], вид функции распределения определяется экспоненциальной зависимостью

$$\bar{\varphi} = \exp(-\tau_r), \quad (38)$$

качественно отражающей наиболее вероятное состояние дисперсной фазы в реакторе.

Система уравнений (24), (25), (27)–(33), (35)–(38) полностью определяет работу газожидкостного реактора в стационарных условиях.

Анализ стационарных режимов адиабатического реактора

Рассмотрим сначала адиабатический реактор, в котором отсутствует теплообмен с внешней средой. В таком реакторе вследствие $\alpha_c = 0$ число Семенова $Se = \infty$ и теплообменный член $(\Theta_1 - \Theta_c)/Se$ в уравнении энергии (33) отсутствует.

Особенности стационарных режимов определяются величинами параметров μ , c_{10} , c_{20} , c_{21} , β , γ , ε , \bar{p} , A , ω , Da . Наибольший интерес представляет анализ влияния на температуру горения и полноту сгорания

конденсированной фазы параметра ω , отражающего структурное состояние реагирующей среды — ее дисперсность. Поэтому в приводимых ниже результатах расчета основное внимание уделено изучению влияния вариации этого параметра на характеристики процесса в реакторе.

В расчетах в качестве базовых приняты значения параметров: $\mu = 3,5$, $c_{20} = 0,05$, $c_{10} = 0,95$, $c_{21} = 1$, $\beta = 0,02$, $\gamma = 0,0005$, $\varepsilon = 0,01$, $\Theta_2 = -2$, $\bar{p} = 0,6 \cdot 10^5$, $A = 0,6 \cdot 10^5$, $Da = 0,05$, соответствующие горению смеси кислород — гексан в сферическом реакторе радиусом 0,5 м при давлении, близком к атмосферному.

На рис. 2 для ряда значений параметра ω показана зависимость температуры газовой фазы $\bar{\Theta}_1 = \Theta_1/\Theta_*$ от числа Дамкелера, определяемого как отношение характерного гидродинамического времени к времени развития реакции (Θ_* — максимальная температура горения в предельно диспергированной смеси при $\omega = 0$). Для этой зависимости характерна резко выраженная нелинейность и многозначность температуры $\bar{\Theta}_1$ при фиксированных значениях Da , свидетельствующая о существовании так называемого адиабатического гистерезиса с явлениями воспламенения и потухания (точки В и П на рис. 2). Как обычно, верхняя ветвь гистерезисной кривой отвечает высокотемпературному режиму (горению), а нижняя — низкотемпературному окислению. Ниспадающие участки кривых между точками В и П отвечают неустойчивым (нереализуемым) состояниям.

Из графиков видно, что наибольшее влияние масштаб гетерогенности (параметр ω) оказывает на температуру горения, убывающую с увеличением ω . Эта закономерность вполне объясняется фактором, сопутствующим возрастанию ω — снижением интенсивности химической реакции вследствие сокращения межфазной испаряющей поверхности при увеличении размера капель. Одновременно увеличение ω ведет к сокращению области существования высокотемпературных состояний. Примечательно, что при фиксированном ω режим горения существует в относительно узком интервале температур от максимальной $\bar{\Theta}_m$ до температуры потухания $\bar{\Theta}_n$ ($\bar{\Theta}_m - \bar{\Theta}_n \approx 10^{-2}$), что характерно для активированных реакций.

При изменении температуры горения существенно меняется и концентрация паровой компоненты в реакторе. Из графиков на рис. 3 видно, что характер этой зависимости при горении газочапельной смеси ($\omega > 0$) качественно отличается от аналогичной зависимости, отвечающей горению гомогенной смеси ($\omega = 0$). Внешне это отличие проявляется, во-первых, в немопотоном характере зависимости $\bar{c}_b(\bar{\Theta}_1)$, где $\bar{c}_b = c_b/c_{20}$, а во-вторых — в зависимости концентрации пара от параметра ω , т. е. от степени гетерогенности системы. Последняя сказывается не только на величине \bar{c}_b , но и на характере кривых $\bar{c}_b(\bar{\Theta}_1)$.

Так, при значениях ω , меньших некоторого предельного ($\omega < \omega_{пр}$), производная $(d\bar{c}_b/d\bar{\Theta}_1)_{\bar{\Theta}_1=1} > 0$. В этом случае кривые $\bar{c}_b(\bar{\Theta}_1)$ имеют максимум. При $\omega > \omega_{пр}$ концентрация пара монотонно уменьшается с ростом температуры горения $\bar{\Theta}_1$. Специфический характер зависимости $\bar{c}_b(\bar{\Theta}_1)$ при горении газочапельной взвеси обусловлен взаимоналожением влияния двух противоположных по направлению процессов — испарения и химического реагирования, ведущих соответственно к росту и снижению концентрации пара в реакторе. При относительно низких температурах газовой фазы ведущую роль играет процесс испарения, вследствие чего увеличение температуры сопровождается ростом концентрации пара (заштрихованная область на рис. 3). При больших $\bar{\Theta}_1$ определяющую роль играет химическая реакция, и зависимость $\bar{c}_b(\bar{\Theta}_1)$ становится убывающей. При $\omega > \omega_{пр}$ (большие масштабы гетерогенности) эта тенденция сохраняется на всем интервале температур $0 < \bar{\Theta}_1 < \bar{\Theta}_{1m}$.

Масштаб гетерогенности существенно влияет не только на концентрацию пара, но и на максимально возможную температуру газовой

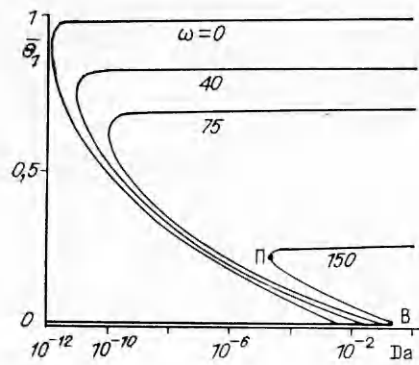


Рис. 2.

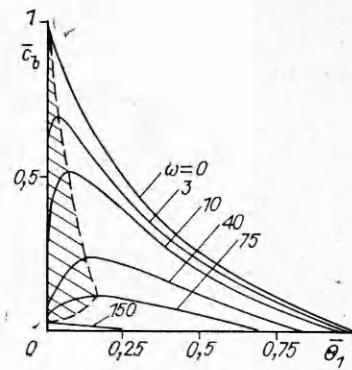


Рис. 3.

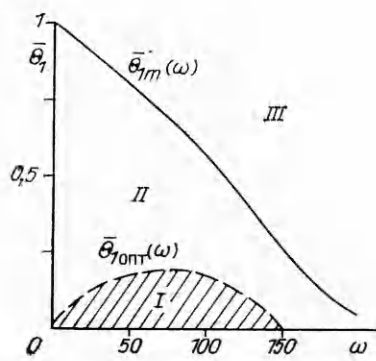


Рис. 4.

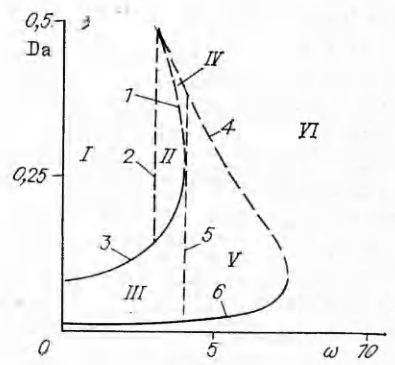


Рис. 6.

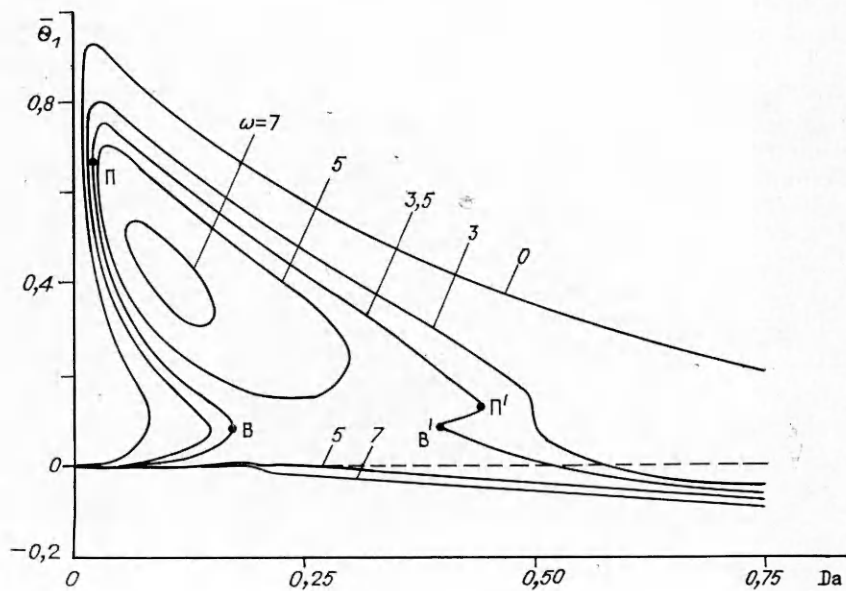


Рис. 5.

фазы $\bar{\theta}_{1m}$. Увеличение ω ведет к монотонному снижению последней. Это следует из рис. 4, на котором в плоскости $\bar{\theta}_1 - \omega$ нанесены характерные зависимости, отвечающие максимальной температуре горения (кривая $\bar{\theta}_{1m}(\omega)$) и оптимальным значениям температуры горения в состояниях $\frac{d\bar{c}_b}{d\bar{\theta}_1} = 0$ (кривая $\bar{\theta}_{1opt}(\omega)$). Эти кривые делят плоскость $\bar{\theta}_1 - \omega$ на

три области, в которых стационарные режимы реактора либо реализуются (*I*, *II*), либо не реализуются (*III*). Причем в области *I* доминирует процесс испарения, а в *II* — химическое реагирование.

Работа реактора при наличии внешнего теплообмена

Результаты исследования влияния теплоотдачи к стенкам реактора на режимы его работы представлены на рис. 5 в виде зависимостей температуры горения Θ_1 от числа *Da* и параметра гетерогенности ω при конечном значении $Se = 100$, $\gamma = 0,005$ ($Se = \infty$ соответствует адиабатическому реактору). Из графиков видно, что наличие теплоотдачи во внешнюю среду при фиксированном значении ω приводит к существенному расширению диапазона температур, в пределах которого реализуется устойчивое горение. Причем в гомогенной смеси ($\omega = 0$) с увеличением времени ее пребывания в реакторе (рост *Da*) горение плавно переходит в состояние низкотемпературного окисления. Появление в смеси гетерогенности и рост ее масштаба приводят в условиях внешней теплоотдачи к гистерезисному характеру этого перехода с появлением теплообменных критических состояний воспламенения (*B'*) и потухания (*П'*).

Рост масштаба частиц в реакторе при достижении $\omega = 4$ приводит к смыканию точек воспламенения *B* и *B'*, а в дальнейшем при $\omega > 4$ — к исчезновению этих состояний вследствие разъединения участков кривой $\Theta_1(Da)$, соответствующих высокотемпературному и низкотемпературному режимам. Последнее означает невозможность самопроизвольного воспламенения рабочей смеси в реакторе. Высокотемпературные режимы в этом случае устанавливаются путем использования специальных поджигающих устройств.

Дальнейший рост масштаба гетерогенности ведет к сокращению области существования высокотемпературных режимов. При $\omega > 7,5$ они исчезают вообще. Невозможность существования горения в реакторе при $\omega > 7,5$ объясняется низкой интенсивностью реакции из-за неразвитости межфазной испаряющей поверхности в ансамбле крупнодисперсных частиц. Вследствие этого теплоотдача в рабочем пространстве реактора преобладает над тепловыделением, что препятствует реализации высокотемпературных режимов. Следует отметить, что аналогичная картина развития процессов в реакторе наблюдается и в случае увеличения теплоотдачи во внешнюю среду (уменьшение числа Семенова) при любых фиксированных значениях масштаба гетерогенности исходной смеси, включая и предельное состояние $\omega = 0$.

На рис. 6 в параметрической плоскости *Da* — ω указаны области существования всех перечисленных выше режимов двухфазного неадиабатического реактора. В области *I*, ограниченной линиями 3 и 2, отсутствует теплообменный гистерезис (1, 3 — линии теплообменного *B'* и адиабатического *B* воспламенения; 2, 5 — границы вырождения кризисных состояний; 4, 6 — линии теплообменного *П'* и адиабатического *П* потухания). Высокотемпературные режимы здесь плавно, по мере увеличения числа *Da*, вырождаются в низкотемпературные. В области *II* возможны только высокотемпературные состояния, в *III* и *IV* — высокотемпературные и низкотемпературные состояния, отвечающие зонам адиабатического (*III*) и теплообменного (*IV*) гистерезиса. В области *V* локализованы режимы низкотемпературного окисления. Здесь также возможно и горение, инициированное высокотемпературным поджигающим устройством. В области *VI* возможны лишь низкотемпературные состояния реактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Генкин А. Л., Гусика П. Л., Ярин Л. П. Стационарные состояния двухфазного проточного реактора // ФГВ.— 1981.— 17, № 5.
2. Лихачев В. Н., Сухов Г. С., Ярин Л. П. К теории пузырьковых реакторов горения // Там же.— 1991.— 27, № 2.
3. Столярова Н. Н., Сухов Г. С., Ярин Л. П. Стационарные режимы фильтрационного реактора // Там же.— 1981.— 17, № 6.

гг. Санкт-Петербург, Ухта

Поступила в редакцию 27/IV 1992

УДК 621.762

А. А. Зенин, С. В. Лысков, М. Д. Нерсисян,
Г. П. Кузнецов, А. Г. Мержанов

К МЕХАНИЗМУ СИНТЕЗА LiTaO_3 В ВОЛНЕ СВЧ

Представлены экспериментальные профили температуры при синтезе LiTaO_3 в волне СВЧ в атмосфере аргона из шихты, состоящей из порошков Li_2O_2 , Ta_2O_5 и Ta. Давление аргона варьировалось от 0,5 до 4,0 МПа. Найдены параметры реакционной зоны, построены профили скорости тепловыделения и полноты реакции в волне. Полученные данные позволяют выделить некоторые черты механизма синтеза LiTaO_3 .

Быстрое развитие электронной техники стимулирует поиски новых материалов и новых методов производства известных. В настоящее время быстро развивается производство различных сегнетоэлектриков. Яркий представитель широко применяемых пьезотросимметричных сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков — метатанталат лития LiTaO_3 . В настоящее время в Институте структурной макрокинетики РАН разработан оригинальный способ получения этого соединения в волне СВЧ [4]. Предлагаемая ниже работа посвящена изучению физико-химического механизма этого синтеза. Основой проведенного исследования были температурные профили стабильно распространяющейся волны синтеза, полученные микротермопарной методикой (см., например, [2, 3]). Полученные профили температуры использованы для получения макрокинетических характеристик волны, что позволило сформулировать некоторые черты механизма синтеза LiTaO_3 .

Экспериментальные методики и особенности экспериментов

Исследовались волны синтеза в смесях следующих составов:

- 1) (9,6) Li_2O_2 + (80,93) Ta_2O_5 + (9,47) Ta;
- 2) (9,64) Li_2O_2 + (78,95) Ta_2O_5 + (11,41) Ta.

Цифры в скобках — масса данного компонента в граммах на 100 г смеси. Составы сжигались в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона при давлениях $p = 0,5, 2,0$ и $4,0$ МПа. Иницирование синтеза осуществлялось от таблетки поджигающего состава.

Компоненты представляли собой порошки с размером частиц: $\text{Li}_2\text{O}_2 < 1$ мкм, $\text{Ta}_2\text{O}_5 < 20$ мкм, Ta < 5 мкм. Шихта смешивалась сначала в «пьяной» бочке с тефлоновыми шарами, затем в кипящем слое вибрационного смесителя. Образцы готовили путем засыпки шихты в кварцевые стаканчики диаметром 18—19 мм до плотности $\rho = 1,9 \div 2,0$ г/см³ (относительная плотность $\delta = 0,25 \div 0,27$). Сбоку стаканчиков имелись отверстия, через которые вводились в шихту три ленточные термопары толщиной 20 мкм из платино-платинородиевых сплавов. Известное расстояние между термопарами позволяло по термопарным сигналам уста-

© А. А. Зенин, С. В. Лысков, М. Д. Нерсисян, Г. П. Кузнецов, А. Г. Мержанов, 1993.