

А. Г. Мержанов. А. Г. Струнина
(Москва)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В УСЛОВИЯХ НАГРЕВА С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ

Обычно тепловой взрыв изучают в статических условиях при постоянной во времени температуре T_0 окружающей среды. Динамические режимы явления (переменная T_0) практически не изучены.

В данной работе будут рассмотрены результаты теоретического исследования закономерностей теплового взрыва при переменных внешних температурных условиях (нагрев, охлаждение, периодические изменения температуры). Исследование динамических режимов теплового взрыва представляет интерес с различных точек зрения: теоретической (развитие квазистационарной теории [1, 2]), методической (возможность создания динамических экспериментальных методов быстрого приближенного измерения характеристик) и практической (определение характеристик теплового взрыва в различных конкретных условиях изменения T_0 , имеющих место на практике [3]).

1. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЗАДАЧИ

Запишем исходную систему уравнений в виде:

$$\begin{array}{l} \text{Уравнение} \\ \text{теплового} \\ \text{баланса} \end{array} \quad c \rho \frac{dT}{dt} = \bar{Q} k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \varphi(\eta) - \alpha S/V (T - T_0). \quad (1)$$

$$\begin{array}{l} \text{Уравнение} \\ \text{химической} \\ \text{кинетики} \end{array} \quad \frac{d\eta}{dt} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \varphi(\eta). \quad (2)$$

$$\begin{array}{l} \text{Закон изменения} \\ \text{температуры окру-} \\ \text{жающей среды} \end{array} \quad T_0 = T_n + w \cdot t. \quad (3)$$

Начальные условия: $t = 0$, $T = T_0 = T_n$, $\eta = 0$.

Обозначения:

T_0 — температура окружающей среды; T — температура в зоне реакции; T_n — начальная температура системы; η — глубина превращения; t — время; α — коэффициент теплоотдачи; S — поверхность, отдающая тепло; V — реакционный объем; Q — теплота реакции; E — энер-

гия активации; k_0 — предэкспонент; c — удельная теплоемкость; ρ — плотность; $\varphi(\eta)$ — функция, выражающая закон протекания реакции в изотермических условиях; ω — скорость нагрева.

В случае, когда в зоне реакции отсутствует распределение температур (например, при слабом теплообмене с окружающей средой [4]), α представляет собой коэффициент теплоотдачи от поверхности заряда (или от внутренней поверхности реакционного сосуда — для жидкостей) в окружающую среду. При наличии распределения температур T и η имеют смысл усредненных по объему величин [5, 6], а α представляет собой эффективный коэффициент теплоотдачи.

Преобразуем систему (1)—(3) к безразмерному виду. Для этого введем безразмерные температуры

$$\Theta = \frac{E}{RT_*^2} (T - T_*),$$

$$\Theta_0 = \frac{E}{RT_*^2} (T_0 - T_*),$$

(где T_* — критическая температура теплового взрыва в статических условиях для данной задачи величина известная) и исключим из рассмотрения время заменой

$$t = \frac{T_0 - T_n}{\omega}.$$

Тогда система (1)—(3) будет иметь вид:

$$\omega \gamma \frac{d\Theta}{d\Theta_0} = e^{\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}} \cdot \varphi(\eta) - \frac{1}{\kappa_*} (\Theta - \Theta_0), \quad (4)$$

$$\omega \frac{d\eta}{d\Theta_0} = e^{\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}} \cdot \varphi(\eta). \quad (5)$$

Начальные условия: при $\Theta_0 = -\Theta_n$, $\Theta = -\Theta_n$, $\eta = 0$, где

$$\omega = \frac{\omega}{k_0 e^{-E/RT_*}} \cdot \frac{E}{RT_*^2}; \quad \kappa_* = \frac{Q}{\alpha S/V} \cdot \frac{E}{RT_*^2} \cdot k_0 e^{-E/RT_*}$$

$$\Theta_n = \frac{E}{RT_*^2} (T_n - T_*); \quad \beta = \frac{E}{RT_*}; \quad \gamma = \frac{c\rho}{Q} \cdot \frac{RT_*^2}{E}. \quad (6)$$

Величина κ_* представляет собой критическое значение параметра κ в статических условиях и в соответствии с теорией теплового взрыва зависит от вида функции $\varphi(\eta)$. Для простых несомоускоряющихся реакций $\kappa_* \simeq \frac{1}{e}$ (без учета поправки на выгорание); для автокаталитических ре-

акций 1-го порядка $\kappa_* = \frac{4}{e(1+\eta_0)^2}$. Параметры β и γ , как известно из теории теплового взрыва, оказывают слабое влияние на характеристики процесса. Величина Θ_n для наиболее интересных случаев, когда реакцией при T_n можно пренебречь, несущественна. Таким образом, основным параметром в данной задаче является скорость нагрева ω (динамический аналог хорошо известного в статической теории критерия Франк-Каменецкого δ).

Система (4)—(5) решалась численно на электронно-счетной машине по схеме Рунге — Кутта, а также после некоторых упрощений анали-

тически. Исследовались зависимости $\Theta = \Theta(\Theta_0, \omega)$ и $\eta = \eta(\Theta_0, \omega)$ и связанные с ними характеристики теплового взрыва в широком диапазоне изменения ω .

2. КАРТИНА ЯВЛЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Если реакция при Θ_n незначительна, то при линейном нагреве в системе устанавливается стационарное запаздывание температуры по отношению к температуре окружающей среды, величина которого, как видно из уравнения (4), равна

$$(\Theta - \Theta_0) = -\chi_* \omega \gamma.$$

При дальнейшем нагреве начинается тепловыделение от реакции, запаздывание исчезает и температура в системе обгоняет температуру в окружающей среде (рис. 1). Специфическая особенность динамических режимов теплового взрыва (см. рис. 1) — наличие критической скорости нагрева ω_* . При $\omega < \omega_*$ реакция протекает до конца спокойно с небольшим разогревом, а при $\omega > \omega_*$ завершается взрывом. Наличие ω_* связано с уменьшением скорости реакции по мере выгорания вещества, с одной стороны, и ускорением реакции за счет увеличения температуры, с другой. При $\omega < \omega_*$ превалирует выгорание, при $\omega > \omega_*$ — тепловое ускорение реакции. В случае, если выгорание отсутствует (модель реакции нулевого порядка) реакция при нагреве завершается взрывом при любых ω (ω_* не существует). Следует отметить, что в статических режимах теплового взрыва выгорание оказывает слабое влияние на критические условия.

При $\omega < \omega_*$ характер кривой разогрева не отличается от дифференциальной термограммы невзрывной экзотермической реакции. Основные характеристики (см. рис. 1) — максимальный разогрев $\Delta\Theta_-(\omega)$, температура окружающей среды $\Theta_{0-}(\omega)$ и глубина превращения $\eta_-(\omega)$, соответствующие максимуму разогрева.

При $\omega > \omega_*$ основной характеристикой процесса является $\Theta_{0+}(\omega)$ (аналог периода индукции) — температура окружающей среды, при которой наступает взрыв.

Вблизи предела также, как и в статических режимах [6], наблюдается некоторая переходная область от одного режима к другому; однако в динамических режимах этот переход осуществляется более резко.

3. КВАЗИСТАЦИОНАРНОЕ ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Аналитическое решение задачи получим, проведя:

а) преобразование производных, основанное на представлениях о вынужденном квазистационарном режиме [2] (предположение о малости величины $\frac{d(\Theta - \Theta_0)}{d\Theta_0}$);

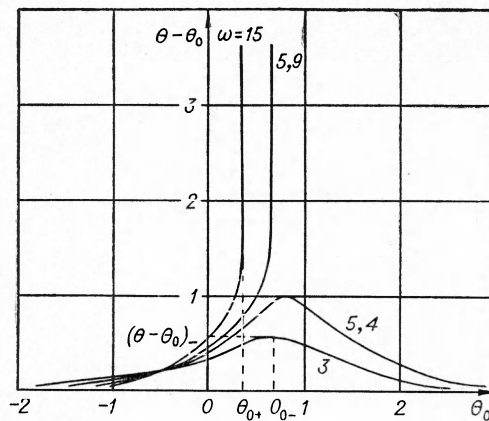


Рис. 1. Разогрев системы $(\Theta - \Theta_0)$ с ростом Θ_0 для различных ω .

б) преобразование экспоненциального члена по Франк-Каменецкому [5]

$$e^{\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}} \simeq e^{\Theta}.$$

Рассмотрим сначала 1-е квазистационарное приближение.

При $\frac{d(\Theta - \Theta_0)}{d\Theta_0} \simeq 0$ система уравнений (4)–(5) примет вид:

$$e^{\Theta} \cdot \varphi(\eta) - \frac{1}{x_*} (\Theta - \Theta_0) - \omega\gamma = 0, \quad (7)$$

$$\omega \frac{d\eta}{d\Theta} = e^{\Theta} \cdot \varphi(\eta). \quad (8)$$

Начальные условия: $\Theta_0 = -\Theta_n$; $\Theta = -\Theta_n$, $\eta = 0$. Схема решения системы (7)–(8) и расчета характеристик такова. Интегрируя (8), получаем связь между η и Θ , которая с учетом несущественности реакции при $\Theta = -\Theta_n$ имеет вид

$$\omega \int_0^{\eta} \frac{dt}{\varphi(\eta)} = e^{\Theta} \text{ или } \varphi(\eta) = F\left(\frac{1}{\omega} e^{\Theta}\right). \quad (9)$$

Подставляя (9) в (7), получим

$$e^{\Theta} \cdot F\left(\frac{1}{\omega} e^{\Theta}\right) - \frac{1}{x_*} (\Theta - \Theta_0) - \omega\gamma = 0.$$

Или, обозначая для удобства $\frac{1}{\omega} e^{\Theta} = \vartheta$,

$$\vartheta F(\vartheta) - \frac{1}{x_* \omega} (\Theta - \Theta_0) - \gamma = 0. \quad (10)$$

Из этого уравнения, связывающего разогрев с температурой в зоне реакции, можно рассчитать все основные характеристики теплового взрыва.

Определим сначала характеристики под пределом. Максимум $\Delta\Theta = \Theta - \Theta_0$ и соответствующие ему значения Θ_- и Θ_{0-} найдем, дифференцируя (10) по Θ_0 и полагая $\frac{d(\Theta - \Theta_0)}{d\Theta_0} = 0$

$$F(\vartheta_-) + \vartheta_- F'(\vartheta_-) = 0. \quad (10')$$

Отсюда $\vartheta_- = a$, где a зависит только от вида кинетической функции $\varphi(\eta)$. Таким образом, получаем:

$$\Theta_- = \ln a \omega; \quad (11)$$

$$\Delta\Theta_- = x_* \omega [a F(a) - \gamma]; \quad (12)$$

$$\Theta_{0-} = \ln a \omega - x_* [a F(a) - \gamma]. \quad (13)$$

Величины Θ_- , $\Delta\Theta_-$ и Θ_{0-} как видно из (13), существуют при значениях $\omega < \omega_*$. Выражение для критической скорости нагрева ω_* , найденное из условия $\frac{d\Theta_{0-}}{d\omega} = 0$ имеет вид

$$\omega_* = \frac{1}{x_* [a F(a) - \gamma]}. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (11)–(13), получаем предельные значения $\Theta_-, \Delta\Theta_-, \Theta_{o-}$:

$$\Theta_* = \ln \frac{a}{z_* [a F(a) - \gamma]}; \quad (15)$$

$$\Delta\Theta_* = 1; \quad (16)$$

$$\Theta_{o*} = \ln \frac{a}{z_* [a F(a) - \gamma]} - 1. \quad (17)$$

Следует отметить, что понятие предвзрывного разогрева $\Delta\Theta_*$ (а следовательно, и Θ_* существует только в стационарных и квазистационарных теориях. Нестационарные исследования показывают, что благодаря наличию переходной области предвзрывного разогрева как такового не существует (подробнее см. в [6]).

За Θ_{o+} при $\omega > \omega_*$ примем величину Θ_0 , соответствующую разогреву, равному предвзрывному, т. е. $\Theta_{o+} \simeq \Theta_0 (\Delta\Theta_*)$. Оценка ошибки, связанной с этим допущением, приведена ниже (см. табл. 4). Подставляя (16) в (10), получаем:

$$\vartheta_+ F(\vartheta_+) = \frac{1}{z_* \omega} + \gamma$$

или

$$\vartheta_+ = \varphi \left(\frac{1}{z_* \omega} + \gamma \right), \quad (18)$$

отсюда

$$\Theta_{o+} = \ln \left[\omega \cdot \varphi \left(\frac{1}{z_* \omega} + \gamma \right) \right] - 1. \quad (19)$$

Глубина превращения вещества, как характеристика процесса, может быть получена из выражения (9)

$$\omega < \omega_* \quad \varphi(\eta_-) = F(a);$$

при

$$\omega > \omega_* \quad \varphi(\eta_+) = F \left[\varphi \left(\frac{1}{z_* \omega} + \gamma \right) \right].$$

Такова схема расчета характеристик в первом квазистационарном приближении. Значения рассматриваемых функций для различных кинетических выражений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения $\varphi(x)$, $F(x)$, a , $\psi(x)$ для различных реакций

	Молекулярная	Бимолекулярная	Автокаталитическая
$\varphi(x)$	$1 - x$	$(1 - x)^2$	$(1 - x)(x + \eta_0)$
$F(x)$	e^{-x}	$\frac{1}{(1 + x)^2}$	$\frac{\eta_0(1 + \eta_0)^2 \cdot e^{(1 + \eta_0) \cdot x}}{[1 + \eta_0 e^{(1 + \eta_0) \cdot x}]^2}$
a	1	1	$\frac{\nu}{1 + \eta_0}$
$\psi(x)$	$\psi(x)e^{-\psi x} = x$	$x \cdot (\psi(x) + 1)^2 = \psi(x)$	$\eta_0(1 + \eta_0)^2 \cdot \psi(x) e^{(1 + \eta_0) \psi(x)} =$ $= x(\eta_0 e^{(1 + \eta_0) \psi(x)} + 1)^2$

* ν находится из трансцендентного уравнения $\eta_0 e^\nu = \frac{\nu + 1}{\nu - 1}$.

Рассмотрим теперь более точное 2-е квазистационарное приближение. Положим, что

$$\frac{d\Delta\theta}{d\theta_0} \simeq \frac{d\Delta\theta}{d\theta} \neq 0,$$

тогда

$$\frac{d\theta}{d\theta_0} = 1 + \frac{d\Delta\theta}{d\theta}, \quad \frac{d\eta}{d\theta_0} = \frac{d\eta}{d\theta} \left(1 + \frac{d\Delta\theta}{d\theta}\right).$$

Величину $\frac{d\Delta\theta}{d\theta}$ получим из 1-го приближения, дифференцируя (10) по θ :

$$\frac{d\Delta\theta}{d\theta} = z_* \omega \vartheta [F(\vartheta) + \vartheta F'(\vartheta)].$$

Уравнения теплового баланса будем рассматривать в рамках 1-го квазистационарного приближения, так как роль члена, выражающего теплонакопление в уравнении (7), мала и уточнять его не имеет смысла.

Расчет характеристик проведем для простоты на примере мономолекулярной реакции. Уточненная квазистационарная система уравнений имеет вид:

$$\vartheta (1 - \eta) - \frac{1}{z_* \omega} \Delta\theta - \gamma = 0, \quad (20)$$

$$\frac{d\eta}{d\vartheta} \cdot [1 + z_* \omega \vartheta e^{-\vartheta} (1 - \vartheta)] = 1 - \eta. \quad (21)$$

Начальные условия: $\vartheta = \frac{1}{\omega} e^{-\theta_0} \simeq 0$, $\eta = 0$. Интегрируя (21), получаем

$$1 - \eta = e^{-I(\vartheta, z_*, \omega)},$$

где

$$I(\vartheta, z_*, \omega) = \int_0^{\vartheta} \frac{dt}{1 + z_* \omega t e^{-t} (1 - t)}.$$

Подставляя в (20), получаем:

$$\vartheta e^{-I(\vartheta, z_*, \omega)} - \frac{1}{z_* \omega} \Delta\theta - \gamma = 0.$$

Дальнейшая схема расчета аналогична вышеизложенной. Выражения для характеристик приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики теплового взрыва для мономолекулярной реакции (2-е квазистационарное приближение)

Под пределом	θ_{0-}	$\theta_{0-} = \ln \omega - \frac{z\omega}{e} e^{0,1z\omega} + z\omega\gamma$
	$\Delta\theta_{-}$	$\Delta\theta_{-} = \frac{z\omega}{e} e^{0,1z\omega} - z\omega\gamma$
	η_{-}	$\eta_{-} = 1 - e^{0,1z\omega} - 1$
На пределе	$\omega_* = 1,9e \quad \theta_{0*} = 0,8 \quad \Delta\theta_* = 0,83 \quad \eta_* = 0,56$	

Над пределом	θ_{0+}	$\exp \left\{ \theta_+ - \frac{1}{\omega} e^{\theta_+} + \kappa \omega \left[e^{\frac{1}{\omega} e^{\theta_+}} \left(1 + \frac{1}{\omega} e^{\theta_+} + \frac{1}{\omega^2} e^{2\theta_+} \right) - 1 \right] \right\} =$ $= \frac{0,83}{\kappa} + \omega \gamma, \quad \text{где } \theta_+ = 0,83 + \theta_{0+}$
	η_+	$\eta_+ = 1 - \exp \left\{ -\frac{1}{\omega} e^{\theta_+} + \kappa \omega \cdot \left[e^{\frac{1}{\omega} e^{\theta_+}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\omega} e^{\theta_+} + \frac{1}{\omega^2} e^{2\theta_+} \right) - 1 \right] \right\}$

4. ПСЕВДОИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Рассмотрим еще одно более простое приближение. Из теории Семенова вытекает, что наименьшая скорость реакции, удовлетворяющая условию взрыва

$$W(T_0) = \frac{1}{e} \cdot \frac{\alpha S/V}{Q} \cdot \frac{RT_0^2}{E}.$$

Или в безразмерном виде

$$\omega \cdot \frac{d\eta}{d\theta_0} = \frac{1}{e^{\kappa_*}}.$$

Значение $\frac{d\eta}{d\theta_0}$ получим, интегрируя уравнения

$$\omega \frac{d\eta}{d\theta_0} = e^{\theta} \cdot \varphi(\eta);$$

$$\varphi(\eta) = F(\vartheta_0); \quad \frac{d\eta}{d\theta_0} = \vartheta_0 F(\vartheta_0),$$

здесь $\vartheta_0 = \frac{1}{\omega} e^{\theta_0}$.

Из равенства

$$\vartheta_0 F(\vartheta_0) = \frac{1}{e^{\kappa_*} \omega}$$

найдем температуру, при которой достигается скорость реакции, удовлетворяющая условию взрыва

$$\vartheta_{0+} = \psi \left(\frac{1}{e^{\kappa_*} \omega} \right).$$

Наименьшее значение ϑ_{0+} есть ϑ_{0*} , а соответствующая ей скорость ω_*

$$\omega_* = \frac{1}{e^{\kappa_*} [\vartheta_0 F(\vartheta_0)]_{\max}}$$

или в соответствии с (10')

$$\omega_* = \frac{1}{e^{\kappa_*} a F(a)}. \quad (22)$$

Вид функций φ , F и ψ для различных типов реакций приведен в табл. 1.

Рассмотренное приближение, не учитывающее саморазогрев системы в условиях нагрева, аналогично известному в теории теплового взрыва изотермическому приближению [1].

**5. ЧИСЛЕННОЕ ИНТЕГРИРОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ.
СРАВНЕНИЕ С ПРИБЛИЖЕННЫМИ РЕШЕНИЯМИ**

Для проверки полученных приближенных формул на электронно-вычислительной машине было проведено численное интегрирование системы уравнений (4)—(5) при различных значениях параметров. Некоторые результаты численного счета вместе с вычислениями по получен-

Т а б л и ц а 3

Критические значения характеристик					
Реакция		Псевдо-изотермич. приближение	1-е квази-стационарное приближение	Численное решение	
				$\beta = 8$	$\beta = 0,03$
Мономолекулярная $\varphi(\eta) = 1 - \eta$	ω_*	2,72	7,39	4,95	5,65
	Θ_{0*}	1	1	0,72	0,83
	η_*	0,63	0,63	0,5	0,5
Автокаталитическая $\varphi(\eta) = (1 - \eta)(\eta + \eta_0)$ $\eta_0 = 0,2$	ω_*	0,58	1,32	0,825	0,865
	Θ_{0*}	0,174	0,174	0,1	0,16
	η_*	0,64	0,64	0,59	0,61
Автокаталитическая $\eta_0 = 0,064$	ω_*	0,35	0,95	0,46	0,47
	Θ_{0*}	0,086	0,11	0,07	0,09
	η_*	0,63	0,63	0,59	0,58
Автокаталитическая $\eta_0 = 0,01$	ω_*	0,21	0,56	0,25	0,28
	Θ_{0*}	0,04	0,04	0,05	0,08
	η_*	0,595	0,595	0,59	0,6

ным приближенным формулам приведены в табл. 3. Табл. 4, 5 дают представление о зависимости Θ_{0+} от ω для различных типов реакций.

Из данных табл. 3—5 можно заключить следующее:

а) истинные значения ω_* лежат между значениями, рассчитанными в псевдоизотермическом и квазистационарном приближениях;

Т а б л и ц а 4

Зависимость Θ_{0+} от ω/ω_* . Мономолекулярная реакция							
ω/ω_*	Псевдо-изотерм. приближение	1-е квази-стационар. приближение	2-е квази-стационар. приближение	Численное решение			
				$\beta = 0$		$\beta = 0,03$	
				Θ_{0+}	$\Theta_0(\Delta\Theta_*)$	Θ_{0+}	$\Theta_0(\Delta\Theta_*)$
1,2	0,5	0,51	0,47	0,53	0,37	0,71	0,51
2	0,23	0,26	0,20	0,36	0,29	0,46	0,37
2,8	0,15	0,21	0,13	0,35	0,26	0,42	0,32

б) 2-е квазистационарное приближение описывает все характеристики с достаточной точностью;

в) все приближения дают удовлетворительную точность определения T_{0+} . Действительно

$$\tilde{T}_{0+} = T_{0+} = \frac{RT_{0*}^2}{E} (\tilde{\Theta}_{0+} - \Theta_{0+})$$

Таблица 5

Зависимость θ_{0+} от ω/ω_* . Автокаталитическая реакция

η_0	ω/ω_0	Псевдо-изотерм. приближение	1-е квази-стационар. приближение	Численное решение			
				$\beta = 0$		$\beta = 0,03$	
				θ_{0+}	$\theta_0 (\Delta\theta_*)$	θ_{0+}	$\theta_0 (\Delta\theta_*)$
0,2	1,2	0,01	0,2	0,08	0,04	0,17	0,13
	2	0,07	1,14	0,19	0,16	0,24	0,2
	2,8	0,14	1,6	0,29	0,26	0,34	0,3
0,064	1,2	0,02	0,5	0,1	0,1	0,13	0,11
	2	0,2	1,23	0,32	0,29	0,36	0,33
	2,8	0,35	1,65	0,48	0,46	0,53	0,49
0,01	1,2	0,04	0,33	0,12	0,11	0,2	0,18
	2	0,35	1,01	0,46	0,44	0,52	0,5
	2,8	0,57	1,42	0,69	0,66	0,78	0,76

(знак \sim означает приближенное значение величины). Например, при $\frac{RT_{0*}^2}{E} = 10^\circ \text{C}$ и $\tilde{\theta}_{0+} - \theta_{0+} = 0,2$ расхождение равно всего 2° ;

г) влияние параметра β на характеристики не сильное, что свидетельствует о возможности использования разложения экспоненты по Франк-Каменецкому вблизи T_{0*} в условиях нагрева.

6. АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

Полученные приближенные формулы и результаты численного счета позволяют проанализировать основные закономерности теплового взрыва в условиях линейного нагрева.

Критическая скорость нагрева w_*

На основе вышеизложенного можно записать:

$$w_* = b(\eta_0) \cdot \frac{RT_{0*}^2}{E} \cdot W_H(T_{0*}), \quad (23)$$

где W_H — наибольшая скорость реакции (сек^{-1}) в изотермических условиях

$$\text{при } \eta_0 > 1 \quad W_H = k_1,$$

$$\eta_0 < 1 \quad W_H = k_2 \cdot \frac{(1 + \eta_0)^2}{4};$$

$$b(\eta_0) = \frac{4\omega_*(\eta_0)}{(1 + \eta_0)^2}.$$

Расчет показывает, что при уменьшении η_0 величина b уменьшается. Таким образом, при одинаковых W_H w_* тем меньше, чем меньше η_0 , т. е. чем сильнее выражено самоускорение реакции.

Из (23) видно, что w_* определяется характеристиками кинетического уравнения η_0 , E , W_H и величиной T_{0*} . Зависимость w_* от таких

параметров, как Q и $\alpha S/V$, проявляется только через T_{o*} , которое можно найти из равенства

$$\frac{Q}{\alpha S/V} \cdot \frac{E}{RT_{o*}^2} W_n(T_{o*}) = \frac{1}{e}.$$

Чем меньше Q , чем лучше условия теплоотвода, тем больше критические скорости нагрева.

Температура возникновения взрыва T_{o+}

Зависимость θ_{o+} от ω для различных кинетических кривых изображена на рис. 2. Как видим, характер зависимости определяется типом кривой. Для мономолекулярной реакции температура возникновения взрыва с ростом скорости нагрева падает, приближаясь к критическому значению в статических условиях. Для автокаталитической реакции T_{o+} сначала падает, а затем растет, причем минимальное значение соответствует T_{o*} . По мере уменьшения η_0 ниспадающий участок кривой $T_{o+}(\omega)$ вырождается и при малых значениях η_0 практически отсутствует. Температура возникновения взрыва на пределе при $\omega = \omega_d$ незначительно превосходит T_{o*} (для мономолекулярной реакции на $\frac{RT_{o*}^2}{E}$, для автокаталитической — еще меньше).

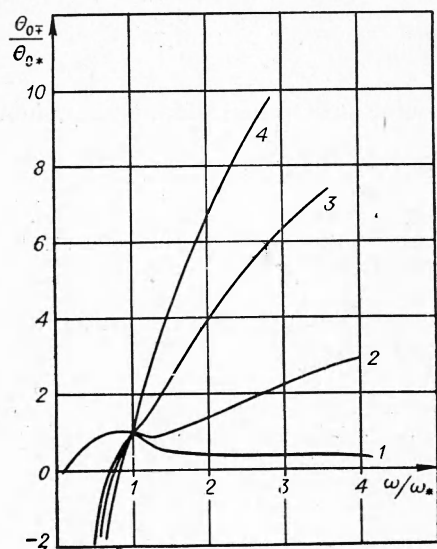


Рис. 2. Зависимость $\frac{\theta_{o\pm}}{\theta_{o+}}$ от $\frac{\omega}{\omega_*}$

для различных типов реакций:

1 — мономолекулярная реакция; 2 — автокаталитическая реакция $\eta_0=0,2$; 3 — автокаталитическая реакция $\eta_0=0,064$; 4 — автокаталитическая реакция $\eta_0=0,01$.

$T_{o+}(\omega)$, т. е. при $\omega < \omega_{\min}$, то взрыва не произойдет, если на восходящем ($\omega > \omega_{\min}$), то взрыв происходит.

Глубина превращения, соответствующая максимуму разогрева (при $\omega \leq \omega_*$) как для мономолекулярной, так и для автокаталитической реакций, велика (больше 50%). Напомним, что в статических условиях для мономолекулярной реакции эта величина составляет всего несколько процентов, а для автокаталитической равна $\frac{1-\eta_0}{2}$.

Увеличение η_- в режиме линейного нагрева связано с наличием вынужденного квазистационарного режима.

Авторы благодарят Э. Б. Майофис за проведенный на электронно-вычислительной машине счет задачи.

Поступила в редакцию
2/XI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Ж. физ. хим., 1960, 34, 10.
 2. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1961, 140, 3.
 3. С. А. Ловля, Л. А. Горбенко, Б. Л. Каплан. Торпедирование и перфорация скважин. М., 1959.
 4. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Ж. физ. хим. (в печати).
 5. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., 1947.
 6. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев. ПМТФ, 1964, 3.
-