

10. И. П. Гинзбург. Теория сопротивления и теплопередачи. Л., изд. ЛГУ, 1970.
11. Б. В. Новожилов. ФГВ, 1969, 5, 4.
12. В. П. Сосенков, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин. Докл. АН СССР, 1964, 155, 2.
13. Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1964, 3.
14. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М., «Наука», 1973.
15. В. А. Диткин, А. П. Прудников. Справочник по операционному исчислению. М., «Высшая школа», 1965.
16. В. Н. Вилунов. Докл. АН СССР, 1961, 136, 1.
17. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, 19, 10.
18. Ю. А. Гостинцев, А. А. Суханов, П. Ф. Похил. ПМТФ, 1971, 5.

УДК 541.127.036+66.095.26

## НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ БЕЗ СМЕШЕНИЯ

*Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов*

Классическая теория теплового взрыва рассматривает тепловые режимы экзотермических химических реакций, характеризующихся большими тепловыми эффектами и сильной зависимостью скорости реакции от температуры [1—4]. Многие химические реакции, хотя и обладают меньшими тепловыми эффектами и энергиями активации, в определенных условиях способны протекать с тепловым самоускорением. В частности, к таким реакциям могут быть отнесены процессы аддиционной полимеризации, поликонденсации и вулканизации [5—8]. Необходимость изучения особенностей неизотермической кинетики этих процессов обусловлена не только научными интересами, но и решением ряда технологических задач: обеспечение устойчивости режима, максимальной производительности реактора, требуемых свойств продукции т. п.

Специфические особенности полимеризационных процессов определяют сложность математического описания их макрокинетики в самом общем случае [9]. Обычно рассматриваются предельные простые модели Семенова и Франк-Каменецкого (в терминологии теории теплового взрыва), что соответствует моделям периодического реактора идеального смешения (непрерывного реактора идеального вытеснения) и периодического реактора без смешения (в терминологии теории химических реакторов). Отметим, что такое модельное описание полимеризационных процессов во многих случаях хорошо соответствует действительности.

В результате проведенного в широком диапазоне параметров анализа температурных режимов периодического реактора смешения установлено, что в случае простой односторонней реакции в зависимости от соотношения параметров имеют место три характерные области тепловых режимов процесса: взрывная (область невырожденных режимов теплового самоускорения), область вырожденных режимов теплового самоускорения и невзрывная (область несамоускоряющихся тепловых режимов) [10, 11]. При этом показано, что резких границ между этими областями не существует. В работе [12] проанализированы режимы периодического реактора идеального смешения для более сложной реакционной схемы, соответствующей радикальной полимеризации, вызываемой неиндуцированным распадом инициатора. В настоящей статье исследуются режимы работы широко применяемого в полимер-

ной и резиновой промышленности периодического реактора без смешения [8, 13—16].

Система безразмерных уравнений, описывающая существенно нестационарное протекание химического процесса в таком реакторе, имеющем форму бесконечного цилиндра, может быть представлена в следующем виде

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) f(\eta) + \frac{1}{\delta} \left( \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma \exp[\theta/(1 + \beta\theta)] f(\eta) \quad (2)$$

при  $0 \leq \xi \leq 1$ ,  $0 \leq \tau < \infty$ ,  $0 \leq \eta \leq 1$ .

Начальные условия:

$$\theta(\xi, 0) = \theta_0, \quad \eta(\xi, 0) = 0. \quad (3)$$

Граничные условия:

$$\text{при } \xi = 0 \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0,$$

$$\text{при } \xi = 1 \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = -\text{Bi}\theta; \quad (4)$$

где  $\theta = \frac{E}{RT_0}(T - T_0)$  — безразмерная температура;  $\eta = Q(t)/Q$  — глупина превращения;  $\xi = x/a$  — безразмерная координата;

$\tau = QEk_0t/c\rho RT_0^2 \cdot \exp(-E/RT_0)$  — безразмерное время;  $\beta = RT_0/E$ ,  
 $\gamma = c\rho RT_0^2/QE$ ,  $\text{Bi} = \alpha a/\lambda$ ,  $\delta = QEk_0a^2/\lambda RT_0^2 \cdot \exp(-E/RT_0)$ ,  $\theta_0 = E/RT_0 \cdot$

$(T_n - T_0)$  — безразмерные параметры;  $f(\eta) = (1 - \eta)^{n_1} (\eta + \eta_0)^{n_2}$  — кинетический закон реакции;  $T$  — температура,  $x$  — координата;  $a$  — характерный размер реактора;  $Q$  — тепловой эффект реакции;  $Q(t)$  — количество тепла, выделившегося к моменту времени  $t$ ;  $E$  — энергия активации;  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $n$  — порядок реакции;  $c$  — удельная теплоемкость реакционной среды;  $T_0$  — температура окружающей среды;  $\alpha$  — эффективный коэффициент теплоотдачи от реактора в окружающую среду;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности реакционной среды;  $\rho$  — плотность реакционной среды;  $T_n$  — начальная температура реакционной среды.

Первое уравнение системы — уравнение теплового баланса, записанное в предположении гомогенности теплового источника, кондуктивного механизма теплопередачи и постоянства тепловых характеристик реакционной среды. Уравнение (2) — неизотермическое уравнение кинетики простой односторонней реакции. Эта модель позволяет описать особенности процессов поликонденсации и вулканизации, а также радикально-цепной полимеризации при постоянной скорости инициирования и справедливости допущения о квазистационарности концентрации радикалов.

Система уравнений (1), (2) содержит 5 безразмерных параметров, не считая кинетического закона реакции  $f(\eta)$ . Ее анализ наиболее полно проведен в рамках классической теории теплового взрыва, рассматриваемой в случае  $\gamma \rightarrow 0$  и  $\beta \rightarrow 0$  [4, 17—21]. В этих условиях превращение вещества за период индукции мало и им можно пренебречь. При этом из системы уравнений обычно исключается уравнение (2), а в уравнении (1) принимается  $f(\eta) = 1$  (реакция нулевого порядка).

Система (1), (2) была запрограммирована для численного интегрирования с помощью электронно-вычислительной машины. В результате решения при начальных (3) и граничных (4) условиях находились пространственно-временные распределения температуры и глубины превращения при изменении параметров в следующих диапазонах:  $1 \leq \delta \leq 10^3$ ;  $0,08 \leq \gamma \leq 10^3$ ;  $-5,2 \leq \theta_0 \leq 2$ ;  $0 < \text{Bi} \leq \infty$ . При расчетах полагалось  $\beta =$

$=0,03$ , рассматривалась простая реакция первого порядка ( $n_1=1, n_2=0$ ) и автокаталитическая реакция первого порядка ( $n_1=1, n_2=1$ ). Таким образом, исследовалась область значений параметров, представляющая особый интерес для полимеризационных процессов. В частности, интервал изменения  $\gamma$  существенно отличается от диапазона значений  $\gamma$ , который изучался в работах [17—19].

Основная цель расчетов заключалась в анализе нестационарных полей  $\theta$  и  $\eta$ , а также определении зависимости времени окончания реакции  $\tau_k$  от соотношения параметров системы уравнений (1), (2).

**Нестационарные профили температуры.** Анализ полученных решений  $\theta(\xi, \tau)$  и  $\eta(\xi, \tau)$  при идеальном теплообмене реактора с окружающей средой ( $Bi \rightarrow \infty$ ) для реакции первого порядка (т. е.  $f(\eta) = 1 - \eta$ ) позволил установить следующую общую картину протекания процесса.

Макрокинетические особенности процесса при  $\theta_0 \geq 0$  (начальная температура реакционной среды больше или равна температуре окружающей среды) во многом аналогичны закономерностям полимеризации в периодическом реакторе идеального смешения [10, 11]. В частности, с ростом  $\delta$  максимальная температура процесса  $\theta_m$  непрерывно увеличивается от  $\theta_0$  до  $\theta_0 + \gamma^{-1}$  при  $\delta \rightarrow \infty$ . Если для малых значений  $\gamma$  этот переход происходит довольно резко, так что определение критического значения  $\delta$  трудностей не представляет, то по мере увеличения  $\gamma$  переход «квазиизотермического» (подкритического) режима к «квазиadiaбатическому» (надкритическому) постепенно становится все более и более плавным: происходит вырождение критических явлений. Подчеркнем, что четких границ между областями взрывного, вырожденного и невзрывного тепловых режимов полимеризационного процесса не существует.

Однако, в отличие от периодического реактора идеального смешения в рассматриваемом случае распределение температуры (и, следовательно, глубины превращения) неравномерно по  $\xi$ : в каждый момент времени наибольшая температура и наибольшая глубина превращения находятся в центральных слоях реактора, имеющих наихудшие условия теплоотвода.

При  $\theta_0 < 0$  (начальная температура реакционной среды меньше температуры окружающей среды), как и для периодического реактора идеального смешения, зависимость максимальной температуры в центре реактора от параметра  $\delta$  имеет максимум  $\theta_m^*$  (рис. 1), что связано с изменением соотношения между степенью прогрева за счет теплообмена с окружающей средой и теплоты реакции по мере роста  $\delta$ . Если параметр  $\delta$  мал, то вследствие интенсивного теплоотвода  $\theta_m \approx 0$  («квазиизотермический режим»). При больших значениях  $\delta$  реакционная среда прогревается за счет теплообмена с окружающей средой, и, наконец, при  $\delta \rightarrow \infty$  (практически  $\delta \approx 10^3$ ) реакция в центральных слоях реактора протекает, по существу, в адиабатических условиях. Повышение температуры здесь осуществляется только за счет теплового эффекта реакции, так что максимальный разогрев  $\theta_m = \theta_0 + \gamma^{-1}$ .

В рассматриваемом случае ( $\theta_0 < 0$ ), так же как и при  $\theta_0 \geq 0$ , в зависимости от соотношения параметров  $\gamma$  и  $\beta$  имеют место три характерные области тепловых режимов полимеризации: взрывная, вырожденных режимов и невзрывная. Макрокинетические особенности процесса при малых  $\gamma$  (взрыв-

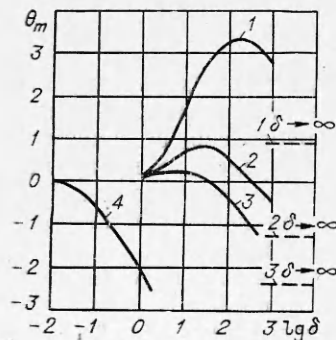


Рис. 1. Зависимость  $\theta_m(\delta)$  при  $\theta_0 = -3,5$ ,  $f(\eta) = 1 - \eta$  и  $\gamma$ , равной 0,22(1); 0,44(2); 0,88(3); 1000(4).

ная область) подробно проанализированных в работах [17, 18]. Развитие полимеризационного процесса в невзрывной области в зависимости от соотношения параметров  $\gamma$ ,  $\theta_0$  и  $\delta$  может иметь различный характер. Если  $\theta_0 + \gamma^{-1} > 0$ , то при всех значениях параметра  $\delta$  имеют место стадии прогрева и разогрева (см. рис. 1). Если же  $\theta_0 + \gamma^{-1} < 0$ , то при значениях  $\delta$ , превышающих некоторую величину  $\delta_1$ , реакция заканчивается прежде, чем внутренние слои реактора прогреются до температуры окружающей среды, и следовательно, стадия разогрева отсутствует.

Как видно из рис. 1, величина  $\theta_m^*$  растет с уменьшением  $\gamma$  и при  $\gamma < \gamma^*$  становится больше значения  $\gamma^{-1}$ . Таким образом, в отличие от периодического реактора идеального смешения в случае модели Франк-Каменецкого максимальный разогрев при  $\theta_0 < 0$  может стать больше адиабатического разогрева реактора, начальная температура которого равна температуре окружающей среды ( $\theta_0 = 0$ ). Это парадоксальное явление связано с неравномерностью температурного поля в стадии прогрева (рис. 2). Если  $\theta_0 + \gamma^{-1} > 0$  или  $\theta_0 + \gamma^{-1} < 0$  и  $\delta < \delta_1$ , до того момента, когда внутренние слои реактора прогреваются до температуры окружающей среды, вблизи поверхности реактора возникает зона разогрева. Затем тепловая волна распространяется в направлении непрореагировавшей реакционной смеси, постепенно увеличивая свою амплитуду. Отметим, что при достаточно малых значениях  $\delta$  максимум разогрева достигает центральных слоев реактора практически в самом начале процесса, который далее развивается так же, как и в случае  $\theta_0 > 0$ .

Закономерности возникновения и распространения тепловой волны при малых значениях  $\gamma$  рассматривались ранее в работах [17, 18]. Образование максимума разогрева вблизи поверхности реактора связано с интенсивным выделением тепла за счет химической реакции в ранее всего прогретых внешних слоях. Перемещение теплового фронта к центру реактора обусловлено двумя причинами: во-первых, при одной и той же температуре глубина превращения  $\eta$  во внутренних по отношению к зоне максимума слоях меньше, чем во внешних и, следовательно, скорость выделения тепла при  $f(\eta) = (1 - \eta)^m$  больше; во-вторых, тепловые потоки, идущие из зоны максимума к внешним и внутренним слоям реактора, неодинаковы, так как температурные градиенты в сторону оси цилиндра больше, чем по направлению к его поверхности. Вследствие указанных выше причин из двух одинаково удаленных от точки максимума слоев более быстрый рост разогрева наблюдается во внутреннем слое. Если глубина превращения в центральных слоях реактора непосредственно перед подходом к ним тепловой волны достаточно мала, а разогрев в максимуме тепловой волны велик, то только за счет теплообмена с соседними слоями центральное ядро прогреется до температуры, значительно превышающей температуру окружающей среды, а вследствие тепловыделения, обусловленного химической реакцией, разогрев в центре реактора станет больше значения равного  $\gamma^{-1}$ .

Выяснение влияния самоускоряющегося механизма реакции на нестационарное поле температур проведено на примере наиболее распространенного случая реакции с автокатализом первого порядка;  $f(\eta) = (1 - \eta) \cdot (\eta + \eta_0)$  при  $\eta_0 < 1$ . Для подобных реакций в изотермиче-

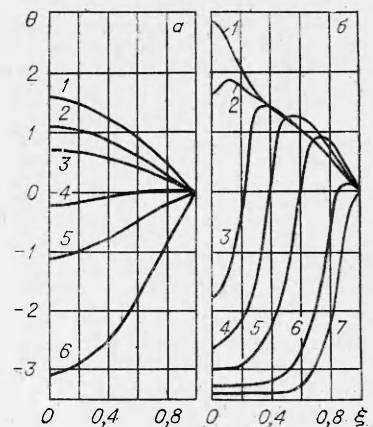


Рис. 2. Распределения  $\theta(\xi, \tau)$  при  $\theta_0 = 3,5$ ,  $f(\eta) = 1 - \eta$  и  $\gamma = 0,22$ .

а)  $\delta = 10$ ;  $\tau = 5,9$  (1), 4,5 (2), 3,2 (3), 2,3 (4), 1,6 (5), 0,6 (6); б)  $\delta = 1000$ ;  $\tau = 40,0$  (1), 38,8 (2), 34,3 (3), 29,3 (4), 22,8 (5); 12,6 (6), 7,2 (7).

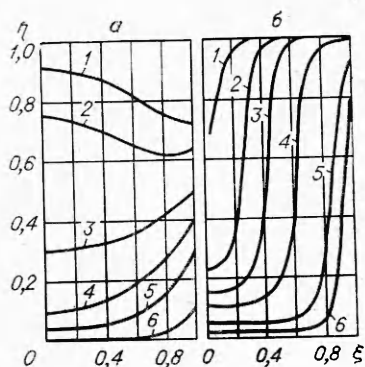


Рис. 3. Распределения  $\eta(\xi, \tau)$  при  $\theta_0 = -3,5$ ;  $f(\eta) = 1 - \eta$  и  $\gamma = 0,22$ .  
 а)  $\delta = 10$ ;  $\tau = 5,9$  (1), 4,5 (2), 3,2 (3), 2,3 (4), 1,6 (5), 0,6 (6); б)  $\delta = 1000$ ;  $\tau = 38,8$  (1), 34,3 (2), 29,3 (3), 22,8 (4), 12,6 (5), 7,2 (6).

ружающей средой (критерий  $Bi \rightarrow \infty$ ). При конечных критериях  $Bi$  пространственно-временные распределения  $\theta$ , по существу, такие же, как и в случае  $Bi \rightarrow \infty$ . Характерное отличие состоит в том, что температура на поверхности не постоянна, а возрастает в ходе процесса. При этом градиенты температуры в системе как в стадии прогрева, так и в стадии разогрева уменьшаются по мере уменьшения  $Bi$ , т. е. неодновременность прогрева с уменьшением  $Bi$  оказывает на развитие процесса все меньшее влияние. Это приводит к тому, что условия для развития разогрева ухудшаются и последние становятся заметными при меньших  $\gamma$ .

**Пространственно-временное распределение степени превращения.** Поскольку при  $\tau > 0$  распределение  $\theta(\xi, \tau)$  в общем случае неравномерно вследствие экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры, неоднородным является и распределение  $\eta(\xi, \tau)$  (рис. 3). Количественно степень неравномерности распределения глубины реакции  $\eta$  по сечению реактора удобно характеризовать с помощью величины  $h = \max [\eta(\xi_2) - \eta(\xi_1)]$ , численно равной максимальной разности глубины превращения в двух точках реакционного объема в момент времени  $\tau$ , причем будем полагать  $\xi_2 > \xi_1$ . Так как  $\eta(\xi, 0) = 0$ ,  $\eta(\xi, \infty) = 1$ , то при  $Bi \neq 0$  зависимость  $h(\tau)$  имеет экстремум  $h_m$ .

При анализе распределений  $\theta(\xi, \tau)$  отмечалось, что в случае  $\theta_0 \geq 0$  максимальная глубина превращения в течение всего процесса имеет место при  $\xi = 0$ , где в первую очередь и завершается полимеризация. Таким образом, в этом случае  $h(\tau) \leq 0$ .

При  $\theta_0 < 0$  вследствие пространственной неравномерности температурного поля в стадии прогрева в общем случае можно выделить два характерных режима развития химической реакции. Если  $0 < \delta < \delta_2$ , то в начале полимеризации  $h(\tau) > 0$ , а затем  $h(\tau)$  меняет знак, т. е., как и в случае  $\theta \geq 0$ , реакция завершается прежде всего в центральных слоях реактора. Если  $\delta > \delta_2$ , то в течение всего процесса  $h(\tau) > 0$ , и реакция заканчивается сначала во внешних слоях реактора, а затем более или менее четко выраженный фронт полимеризации постепенно продвигается к центру реактора (рис. 3, б). Величина  $\delta_2$ , являющаяся границей двух характерных режимов протекания полимеризации, растет по мере увеличения  $|\theta_0|$  и  $\gamma^{-1}$  (рис. 4); при этом су-

ских условиях характерно увеличение скорости по мере роста глубины превращения до некоторой величины, а затем уменьшение ее до нуля при  $\eta = 1$ .

Полученные нестационарные профили  $\theta$  в принципе не отличаются от пространственно-временных распределений  $\theta$  для реакции первого порядка, но значения  $\theta_m^*$ ,  $\gamma^*$  и  $\delta_1$  увеличиваются. Таким образом, при одном и том же достаточно большом значении  $\delta$  в случае самоускоряющихся реакций ( $\eta_0 < 1$ ) должны наблюдаться большие разогревы, чем при реакции первого порядка с таким же значением  $\gamma$ .

Выше излагались результаты анализа нестационарного температурного поля в реакторе без перемешивания при идеальном внешнем теплообмене тела с окружающей средой.

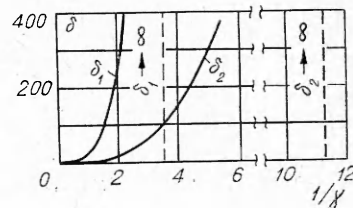


Рис. 4. Зависимости  $\delta_1(\gamma^{-1})$  и  $\delta_2(\gamma^{-1})$  при  $\theta_0 = 3,5$  и  $f(\eta) = 1 - \eta$ .

существует диапазон значений  $\theta_0^* \leq \theta_0 < 0$  (при  $\gamma = \text{const}$ ) и  $0 \leq \gamma \leq \gamma_1^*$  (при  $\theta_0 = \text{const}$ ), когда  $\delta_2 \rightarrow \infty$ . Отметим, что  $\delta_2 \leq \delta_1$ , поскольку изменение знака  $h(\tau)$  при  $\theta_0 < 0$  становится возможным только при наличии стадии разогрева (см. рис. 4).

Как видно из рис. 5, отличительная особенность зависимости максимальной степени неоднородности  $h_m$  от параметра  $\delta$  заключается в непрерывности перехода от малых значений  $h_m$  (режим относительно равномерного по объему распределения глубины превращения) к большим (послойный режим полимеризации). Предельное значение максимальной степени неоднородности  $h_m^*$  достигается практически при  $\delta \approx 30 \div 50$ . Величина  $h_m^*$  зависит от  $\theta_0$ , достигая в исследованном диапазоне  $\gamma$  значения, близкого к единице, при  $\theta_0 \approx -4,5$ .

Таким образом, в случае слабо экзотермических реакций распространение фронта химической реакции связано в первую очередь с неравномерностью температурного поля в процессе прогрева реактора, обусловленной значением  $\theta_0$ , а не с экзотермичностью реакции, характеризующейся параметром  $\gamma$ .

В случае реакции с автокатализом первого порядка ( $\eta_0 < 1$ ) зависимость  $h_m(\delta)$  имеет более пологий вид, чем при  $f(\eta) = 1 - \eta$ , но  $h_m^*$  несколько увеличивается, достигая значения, близкого к единице, при  $\theta_0 = -3,5$ . Нестационарные поля  $\eta(\xi, \tau)$  не имеют принципиальных отличий от пространственно-временных распределений  $\eta$  для реакции первого порядка, однако в узком диапазоне значений  $\delta$  становится возможным третий режим протекания химической реакции, когда реакция завершается сначала при  $0 < \xi < 1$ , а затем границы фронта, соответствующие  $\eta = \eta_K$ , продвигаются и к центру, и к поверхности реактора.

**Время полного завершения реакции  $\tau_K$** , определяемое как время достижения в любой точке реактора глубины превращения  $\eta = \eta_K$ , зависит от кинетических параметров реакционной массы, от начальных и граничных условий теплопередачи, формы и размеров реактора, теплофизических параметров вещества.

Если обозначить через  $\tau_{из}$  время завершения реакции в изотермических условиях ( $\theta(\xi, \tau) = 0$ ), а через  $\tau_{ад}$  время завершения реакции в адиабатических условиях при начальной температуре  $\theta(\xi, 0) = \theta_0$ , то

$$\tau_{ад} \geq \tau_K \geq \tau_{из}.$$

Значения  $\tau_{из}$  и  $\tau_{ад}$  можно найти из уравнений (1) и (2):

$$\tau_{из} = \frac{1}{\gamma} \int_0^{\eta_K} \frac{d\eta}{f(\eta)},$$

$$\tau_{ад} = \frac{1}{\gamma} \int_0^{\eta_K} \exp \left[ - \frac{\theta_0 + \eta \gamma^{-1}}{1 + \beta (\theta_0 + \eta \gamma^{-1})} \right] \frac{d\eta}{f(\eta)}.$$

При  $\theta_0 \geq 0$  или  $\theta_0 < 0$ , но  $\delta < \delta_2$ , как показано выше, химическая реакция завершается прежде всего в слоях с наилучшими условиями теп-

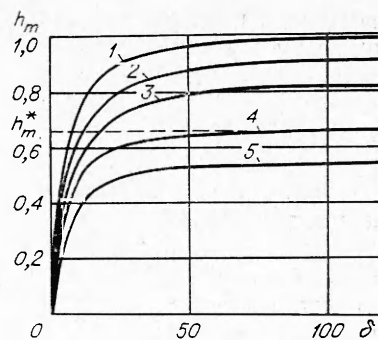


Рис. 5. Зависимость  $h_m(\delta)$  при  $f(\eta) = 1 - \eta$ ,  $\gamma = 0,88$  и  $\theta_0$ , равной  $-5,2$  (1),  $-3,5$  (2),  $-2,8$  (3),  $-2,1$  (4),  $-1,7$  (5).

лообмена и  $\tau_k$ , следовательно, определяется временем завершения реакции во внешних слоях реактора. Если на поверхности реактора поддерживается постоянная температура ( $Bi \rightarrow \infty$ ), то  $\tau_k = \tau_{нз}$ . При конечных значениях  $Bi$  в этих условиях  $\tau_{ад} \leq \tau_k \leq \tau_{нз}$ . Для практически важных значений  $Bi > 5$ , как показали расчеты, с достаточной точностью можно принять, что  $\tau_k = \tau_{нз}$ .

Если  $\theta_0 < 0$  и  $\delta > \delta_2$ , то  $\tau_k$  определяется временем окончания процесса в центральных слоях реактора, так что  $\tau_{нз} < \tau_k \leq \tau_{ад}$ . Анализ численных решений системы уравнений (1), (2) показал, что зависимость  $\tau_k$  от безразмерных параметров, входящих в эту систему уравнений, с хорошей для большинства случаев точностью ( $\pm 10\%$ ) можно аппроксимировать формулой

$$\tau_k = \tau_{ад} - (\tau_{ад} - \tau_{нз}) \exp [p \theta_0 \beta (\delta - \delta_2) / (\tau_{ад} - \tau_{нз})], \quad (5)$$

где  $p$  — коэффициент, определяемый формой реактора и величиной  $Bi$ . Для рассматриваемого случая найдено, что в интервале  $6 \leq Bi \leq \infty$

$$p = 1,59 + 3,4/Bi.$$

Разлагая экспоненту уравнения (5) в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами разложения, получим выражение

$$\tau_k = \tau_{нз} - p \beta \theta_0 (\delta - \delta_2)$$

или в размерном виде

$$t_k = t_{нз} + A(T_0 - T_n),$$

где  $A = \rho a^2 c_p / \lambda T_0 \cdot (1 - \delta_2 / \delta)$  — величина постоянная для конкретной химической реакции в конкретных условиях, если пренебречь слабым изменением отношения  $\delta_2 / \delta$  с изменением  $T_0 - T_n$ .

В заключение авторы выражают благодарность профессору А. Г. Мержанову за ценные советы при обсуждении, а также Е. А. Гельман за составление программы расчетов на ЭВМ.

Отделение института химической физики  
АН СССР, Москва

Поступила в редакцию  
21/III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. УФН, 1940, 23, 251.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1939, 13, 738.
3. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1966.
4. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтовская и др. ПМТФ, 1964, 3, 118.
5. Ф. Бильмейер. Введение в химию и технологию полимеров. М., ИЛ, 1958.
6. Ф. Ф. Кочелев, Н. С. Климов. Общая технология резины. М., «Высшая школа», 1958.
7. А. Е. Джув. В сб.: Вулканизация эластомеров. М., «Химия», 1967.
8. А. И. Лукомская, П. Ф. Баденков, Л. М. Кеперша. Тепловые основы вулканизации резиновых изделий. М., «Химия», 1972.
9. Э. И. Максимов, Л. П. Смирнов. Четвертый всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Черноголовка, 1974.
10. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, 180, 639.
11. Е. Г. Зеликман. Канд. дис., ОИХФ АН СССР, 1970.
12. Э. И. Максимов. Докл. АН СССР, 1970, 191, 1091.
13. P. L. Nichols, A. G. Presson. J. Appl. Phys., 1954, 25, 1469.
14. W. H. Groetzing. ARS J., 1960, 30, 498.
15. P. L. Nichols. Soc. Plastics Eng. J., 1956, 12, 26.
16. Н. А. Козлов, Т. В. Красникова, Ю. В. Шариков. Пластические массы, 1974, 10, 32.

17. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 1963, 148, 156.
18. В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 3, 429; 5, 823.
19. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов, В. Т. Гонтковская. ФГВ, 1966, 2, 4, 18.
20. P. Gray, M. J. Haugref. Trans. Far. Soc., 1959, 55, 581.
21. J. R. Parks. J. Chem. Phys., 1961, 34, 46.

УДК 536.46

## О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ИСКРОВОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ВЫХОДА НА СТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ

В. Н. Виллюнов, Е. А. Некрасов, В. С. Баушев,  
А. М. Тимохин

В развитие работы [1] расчетным путем для широкого диапазона изменения физико-химических параметров исследованы закономерности искрового воспламенения и выход горения на стационарный режим. Реализация численного счета осуществлялась с помощью алгоритма, разработанного в [2].

**Постановка задачи.** В безразмерных переменных в соответствии с [1] (и теми допущениями, которые там использовались) система уравнений, описывающая явление искрового воспламенения, имеет вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^{\nu}} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^{\nu} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) + (1 - \eta)^n \exp \left( \frac{\theta}{1 + \beta \theta} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \frac{Le}{\xi^{\nu}} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^{\nu} \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right) + \frac{(1 - \eta)^n}{\theta_0} \exp \left( \frac{\theta}{1 + \beta \theta} \right), \quad (2)$$

с начальными

$$\theta(0, \xi) + \theta_0 = A \cdot \delta(\xi) / \xi^{\nu}, \quad \eta(0, \xi) = 0 \quad (3)$$

и граничными условиями

$$\partial \theta(\tau, 0) / \partial \xi = \partial \eta(\tau, 0) / \partial \xi = 0, \quad \partial \theta(\tau, \infty) / \partial \xi = \partial \eta(\tau, \infty) / \partial \xi = 0. \quad (4)$$

Обозначения:

$$\theta = E/RT_+^2 \cdot (T - T_+), \quad \tau = \theta_0 t / t_+, \quad Le = D_+ / a_+,$$

$$\xi = r/r_+, \quad r_+ = (a_+ t_+ / \theta_0)^{1/2}, \quad \theta_0 = E/RT_+^2 \cdot Q/c_p,$$

$$t_+ = \rho_+^{1-n} \cdot z_0^{-1} \cdot \exp(E/RT_+), \quad \beta = RT_+ / E,$$

$$A = (4\pi)^{-\nu/2} E/RT_+^2 \cdot \mathcal{E} / c_p \langle \rho \rangle \cdot r_+^{-(\nu+1)/2},$$

$\theta$  — разогрев,  $\eta$  — глубина превращения (выгорания),  $\tau$  — время,  $\xi$  — координата,  $\theta_0$ ,  $\beta$ ,  $Le$  — параметры задачи;  $A$  — безразмерное энерговыделение,  $\nu=0, 1, 2$  соответственно для плоскопараллельного, цилиндрического и сферически симметричного электрического разряда. Размерные величины:  $T$  — температура,  $t$  — время,  $r$  — координата,  $a_+$ ,  $D_+$  — коэффициенты температуропроводности и диффузии,  $n$  — порядок реакции;  $E$  — энергия активации,  $Z_0$  — предэкспонент,  $Q$  — тепловой эффект,  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\lambda$  — теплопроводность,  $\rho$  — плотность,  $\mathcal{E}$  — энерговыде-