

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В ЖИДКИХ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ ПРИ НАЛИЧИИ ТЕПЛОВОЙ КОНВЕКЦИИ

А. Г. Мержанов, Э. А. Штессель
(Москва)

Влияние свободной конвекции в реагирующем веществе на условия возникновения теплового взрыва является одним из классических вопросов, обсуждавшихся при разработке теории теплового взрыва [1], но до сих пор не получивших ни теоретического, ни экспериментального решения.

Как отмечено в [1], при наличии естественной конвекции, кроме параметров, характеризующих предел теплового самовоспламенения, должен появиться еще один безразмерный параметр — критерий Рэлея (Ra), характеризующий интенсивность конвекции. Общий вид критического условия теплового самовоспламенения с учетом естественной конвекции можно записать как

$$\delta_* = \delta_*(\beta, \gamma, Bi, Ra, Pr),$$

где $\delta_* = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_*^2} r^3 K_0 \exp(-E/RT_*)$ — значение параметра Франк-

Каменецкого на пределе теплового самовоспламенения; $Ra = \frac{g \varphi \Delta T r^3}{\nu a}$ —

критерий Рэлея; $Bi = \frac{dr}{\lambda}$ — критерий Био; $\gamma = \frac{c \rho}{Q} \frac{RT_0^2}{E}$; $\beta = \frac{RT_0}{E}$,

$Pr = \frac{\nu}{a}$ — критерий Прандтля. Здесь Q — тепловой эффект реакции, кал/см³; E — энергия активации, кал/моль; K_0 — предэкспонент, 1/сек; r — характерный размер, см; λ, ν, a, c — коэффициенты теплопроводности, кинематической вязкости, температуропроводности, удельная теплоемкость соответственно; a — коэффициент теплоотдачи, кал/град·см²·сек; g — ускорение силы тяжести, см/сек²; φ — коэффициент объемного расширения, 1/град; ρ — плотность, г/см³; T_* — критическая температура самовоспламенения; ΔT — характерная разность температур.

За ΔT , входящее в критерий Ra, можно принять предвзрывной разогрев реакции $\Delta T \sim RT_*^2/E$, а число Ra определить как

$$Ra = \frac{g \varphi R T_*^2}{\nu a E} r^3.$$

Известно, что кондуктивная теория теплового взрыва применима для газов лишь при достаточно низком давлении и малых размерах сосудов, когда влиянием естественной конвекции можно пренебречь. Франк-Каменецкий показал, что влияние естественной конвекции на условия теплового взрыва должно сказываться начиная со значений¹ $Ra > 10^4$.

Вопрос о влиянии естественной конвекции на тепловой взрыв в газовых смесях экспериментально изучался в работе [2]. Измерение профилей температур в реакционных сферических сосудах различного

¹ Для оценок был использован критерий Грассгофа $Gr = \frac{Ra}{Pr}$. Однако для газов $Gr \approx Ra$, так как $Pr \approx 1$.

диаметра позволило авторам сделать вывод о том, что естественная конвекция начинает влиять на условия теплового взрыва при $Ra > 600$, когда профиль температур становится асимметричным и существенно отличается от предсказанного кондуктивной теорией. Однако, вид зависимости δ_* от Ra не был установлен.

В жидких реагирующих веществах в большинстве практических случаев условия, необходимые для возникновения конвекции, легко осуществляются. В связи с этим применение результатов кондуктивной теории теплового взрыва к жидким системам становится затруднительным.

Таким образом, основная задача исследования заключается в установлении связи между пределом теплового взрыва и величинами, характеризующими естественную конвекцию. Очевидно, что эта связь наиболее сильна при постоянстве температуры стенки в течение процесса, т. е. в предельном случае лимитирующей роли внутренней теплоотдачи. В этом случае можно записать

$$\delta_* = \delta_0 \cdot f(Ra).$$

Приведенная выше зависимость справедлива для любой реагирующей жидкости, так как зависимость конвективного теплопереноса от числа Прандтля при $Pr \gg 1$ очень слаба [3].

Основное внимание в различных работах по теории теплового взрыва было уделено определению величины δ_0 и ее зависимости от различных параметров [4, 5].

В данной работе путем анализа экспериментальных результатов, полученных на специально выбранных моделях, устанавливается вид функции $f(Ra)$ для плоского и цилиндрического случаев и обсуждаются некоторые вопросы механизма теплового взрыва при наличии конвекции.

В качестве моделей были выбраны смеси гексаметилендиизоционата (ГДИ) с различными спиртами в соотношениях 1:2. Эти модели отличаются:

а) наличием жидкофазного процесса, обеспечивающего достаточно большие значения Ra (значительно больше тех, при которых возникает конвекция);

б) отсутствием газовыделения при химической реакции, что позволяет исключить эффекты, связанные с перемешиванием жидкой фазы газообразными продуктами реакции [6], и тем самым изучить влияние свободной конвекции в чистом виде;

в) достаточно большими значениями Q и E , что обеспечивает протекание теплового взрыва в невырожденном режиме [7] и позволяет провести количественное обобщение экспериментальных данных.

1. Необходимые для расчетов кинетические параметры определялись экспериментально по методике, описанной в [8]. Детальное изучение истинных кинетических закономерностей выбранных реакций не входило в задачи исследования, поэтому в реакциях использовался технический ГДИ.

Эксперименты проводились в условиях с затрудненным теплообменом при малых значениях коэффициента теплоотдачи (α) с поверхности реакционных сосудов (S) диаметрами 7,2 и 11,2 мм в диапазоне температур 39—65°C. Измеренные величины комплекса αS менялись в пределах $1,8 \cdot 10^{-3} \div 3,6 \cdot 10^{-3}$ кал/град·сек. В этом случае из-за большого термического сопротивления воздушного промежутка градиенты температур в веществе пренебрежимо малы. Обработка результатов проводилась по схеме, изложенной в [8]. Полученные кинетические параметры начальной фазы тепловыделения приведены в табл. 1, где Q и n — соответственно

эффektivные значения теплоты и порядка реакции на начальных глубинах превращения (до 35%).

2. С помощью капиллярного вискозиметра были измерены коэффициенты кинематической вязкости бензилового, октилового, гептилового спиртов и ГДИ в температурном интервале 30—120°C, а также смесей.

Вискозиметр Оствальда помещался в стеклянный сосуд, залитый водой, с двойными стенками, между которыми циркулировал теплоно-

Таблица 1

Реакционная смесь	$Q_{эфф}$, кал/см ³	$n_{эфф}$	$K_0 \cdot 10^{-10}$, 1/сек	E , ккал/моль	Интервал темпера- тур, °C	v_0 , см ² /сек	u , ккал/моль	Интервал темпера- тур, °C
ГДИ+октиловый спирт	120	1,91	1,190	22,0	45—62	$1,32 \cdot 10^{-5}$	5100	30—120
ГДИ+гептиловый спирт	131	1,85	0,142	20,0	39—57	$2,76 \cdot 10^{-6}$	5900	30—120
ГДИ+бензиловый спирт	100	2,06	1,550	21,4	50—67	$7,75 \cdot 10^{-5}$	3700	30—120

Примечание: $K-K_0 \exp(-E/RT)$; $v=v_0 \exp(u/RT)$.

ситель (до 100°C — вода, выше 100°C — глицерин), термостатируемый с точностью 0,1°C. Полученная зависимость коэффициентов кинематической вязкости от температуры хорошо спрямлялась в координатах $\lg v$; $1/T$ °K. Это позволяет описать температурную зависимость с помощью формулы Френкеля:

$$v = v_0 \exp(u/RT),$$

где v_0 — постоянная; u — энергия, которую необходимо сообщить частице жидкости для перехода от одного состояния равновесия в другое (энергия активации вязкого течения). Значения v_0 и u приведены в табл. 1.

Для выяснения вопроса об изменении вязкости в процессе реакции проводились замеры вязкости при разогревании смесей. Кроме того, в вискозиметр вводился один спай дифференциальной термопары для фиксирования разогрева вещества во времени.

Типичные кривые зависимости изменения вязкости в процессе реакции для смеси ГДИ с бензиловым спиртом показаны на рис. 1. Очевидно, что за время до достижения максимума разогрева вязкость изменялась незначительно.

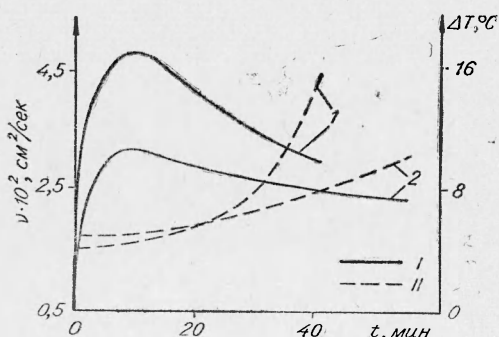


Рис. 1. Изменение вязкости реагирующей смеси ГДИ с бензиловым спиртом во времени:

1 — $T_0 = 84^\circ \text{C}$; 2 — $T_0 = 70^\circ \text{C}$. I — кривая изменения температуры; II — кривая изменения вязкости.

3. Опыты по тепловому взрыву проводились в плоских и цилиндрических сосудах. В плоских сосудах шириной 120 мм и высотой от 0,8 до 2,0 см, изготовленных из меди толщиной 1 мм, имелись отверстия для ввода термопар и воронки для заливки реагирующей смеси. Поверхности плоских сосудов были тщательно отполированы. При проведении опытов сосуды помещались между двумя алюминиевыми теплообменниками, по которым термостат с большой скоростью прогонял теплоноситель определенной температуры. В верхнем теплообменнике

были сделаны два сквозных отверстия для ввода термодпар в реакционный сосуд. Толщина рабочей поверхности теплообменников была равной 1,5 мм и распределение температуры в ней отсутствовало во всем интервале температур (50—130°C).

Разность температур в термостате и теплообменниках не превышала 0,4°C, а перепад температур между верхним и нижним теплообменниками менялся в пределах 0,1—0,3°C. Поперечные перепады температур по горизонтальной плоскости теплообменников отсутствовали.

Опыты с цилиндрами ($d = 1,5-6,0$ см) проводились по методике [6]. Использовались сосуды с двойными стенками, изготовленные из стекла. При температурах ниже 100°C в качестве теплоносителя использовалась вода, выше 100°C — раствор глицерина с водой. Разогрев вещества и температурные профили для плоских и цилиндрических сосудов измерялись дифференциальными медь-константановыми термодпарами и записывались потенциометром ЭПП-09. Температура стенки сосуда в индукционный период во всех опытах не превышала температуру теплоносителя более чем на 0,5°C, так что можно считать

условия теплообмена соответствующими предельному случаю внутренней теплопередачи. В опытах измерялась зависимость разогрева реагирующего вещества (ΔT) относительно температуры теплоносителя (T_0) во времени. В некоторых случаях измерялись нестационарные распределения температуры. Критическая температура теплового взрыва T_* определялась по кривой зависимости максимального разогрева ΔT_{\max} от T_0 при $r(h) = \text{const}$ (r — радиус цилиндра, h — высота слоя жидкости) как температура в точке перегиба (рис. 2). Величины разогревов для всех размеров сосудов ограничивались сверху температурой кипения смесей (170—205°C).

4. Результаты экспериментов приведены в табл. 2. Необходимые для расчетов теплофизические параметры взяты из [9, 10]. Величина δ_0 рассчитывалась по формуле [11]:

$$\delta_0 = \frac{\hat{\delta}(1 + 2\beta)}{1 - 2,7(n, \gamma)^{2/3}}$$

где $\hat{\delta}$ — соответствует значениям β и γ , равным 0.

Как видно из таблицы, эффект влияния свободной конвекции в условиях экспериментов существен (приводит к увеличению примерно на 30°C). Приведенные данные позволяют построить зависимость $\delta_* = \delta_0 f(Ra)$.

Представление результатов в виде $\frac{\delta_*}{\delta_0} = f(Ra)$ позволяет найти общий вид функции $f(Ra)$ для плоских и цилиндрических сосудов (рис. 3). При этом следует отметить, что три исследованные системы дали единый вид зависимости $f(Ra)$.

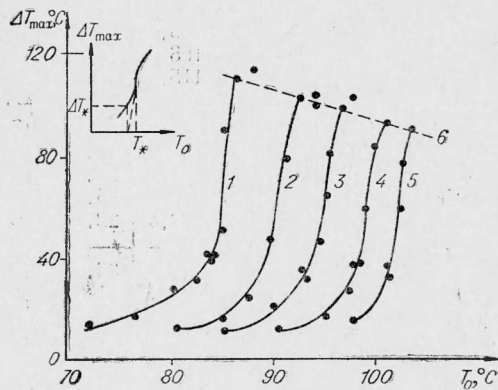


Рис. 2. Зависимость ΔT_{\max} от T_0 для плоского сосуда при реакции ГДИ с бензиловым спиртом.

1 — $h=20$ мм; 2 — $h=15$ мм; 3 — $h=12$ мм; 4 — $h=10$ мм; 5 — $h=8$ мм; 6 — температура кипения смеси.

Таблица 2

Реакционная смесь	h , см	$T^*_{\text{экс}}$, °C	δ_*	β	γ	δ_0	$T^*_{\text{расч}}$, °C	$Ra \cdot 10^{-6}$	$f(Ra)$
<i>Плоскопараллельные сосуды</i>									
ГДИ+ + октиловый спирт	20	96,0	33,0	0,0335	0,052	2,20	63,4	9,36	15,0
	15	101,5	27,6	0,0340	0,0536	2,40	70,4	4,25	11,5
	12	106,0	24,2	0,0344	0,0548	2,45	76,2	2,37	9,85
	10	108,5	20,2	0,0347	0,0556	2,51	80,7	1,40	8,07
	8	115,0	18,3	0,0353	0,0570	2,58	86,5	0,80	7,11
ГДИ+ + гептиловый спирт	20	89,0	34,8	0,0361	0,0484	2,19	53,8	13,5	15,80
	15	91,5	30,7	0,0365	0,0501	2,26	60,8	6,0	13,55
	12	101,0	29,4	0,0374	0,0513	2,31	66,4	3,5	12,75
	10	104,5	25,7	0,0377	0,0527	2,38	71,1	2,1	10,80
	8	109,5	22,6	0,0382	0,0541	2,45	77,3	1,1	9,27
ГДИ+ + бензиловый спирт	20	85,0	36,3	0,0333	0,0594	2,68	54,5	8,45	13,5
	15	90,5	31,2	0,0338	0,061	2,80	61,1	4,29	11,2
	12	95,0	27,8	0,0343	0,0628	2,90	66,6	2,29	9,60
	10	99,5	26,8	0,0347	0,0643	2,98	71,0	1,376	9,02
	8	102,5	21,25	0,0350	0,0654	3,07	76,5	0,765	6,93
<i>Цилиндрические сосуды</i>									
ГДИ+ + октиловый спирт	6,00	78,0	63,6	0,0319	0,0465	3,84	50,0	24,5	16,5
	3,32	91,0	55,6	0,0330	0,0430	3,92	62,0	5,7	14,0
	2,80	93,5	46,2	0,0335	0,0510	4,04	66,0	3,6	11,4
	2,37	97,0	40,5	0,0336	0,0519	4,08	71,0	2,25	9,9
	1,50	104,4	31,4	0,0345	0,0546	4,20	78,0	0,68	7,5
ГДИ+ + гептиловый спирт	6,00	71,0	76,0	0,0344	0,0434	3,80	39,0	34,0	19,8
	3,32	82,0	53,1	0,0355	0,0462	3,84	51,2	7,3	13,8
	2,80	85,8	42,7	0,0359	0,0472	3,88	57,0	4,9	11,0
	2,37	87,5	35,5	0,0360	0,0476	3,91	61,0	3,10	9,1
	1,50	95,0	27,6	0,0365	0,0489	3,96	70,6	0,7	7,0

Примечание: $T^*_{\text{расч}}$ — рассчитано из выражения δ_0 -параметра Франк-Каменецкого на пределе самовоспламенения без учета конвекции.

Интерполяционная формула для $f(Ra)$ имеет простой вид:

$$f(Ra) = 1 + 0,062 Ra^{1/3}; 10^5 < Ra < 10^8$$

На основании формулы $f(Ra)$ можно оценить ряд величин, характеризующих процесс теплового взрыва. Рассмотрим некоторые из них.

Эффективный коэффициент внутренней теплопередачи $\alpha_{\text{эфф}}$. Выражение для $\alpha_{\text{эфф}}$ впервые получено Франк-Каменецким для случая чисто кондуктивной теплопередачи в зоне реакции [1].

$$\alpha_{\text{эфф}} = m \frac{\lambda}{r} (m=2,4 \text{ для плоскопараллельно-})$$

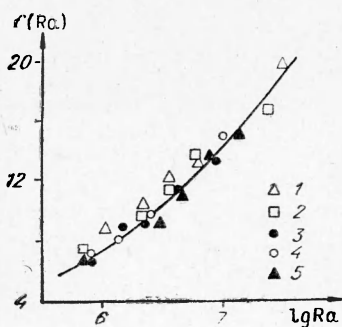


Рис. 3. Зависимость $f(Ra)$ от $\lg Ra$.

Смесь ГДИ: 1 — с гептиловым спиртом (цилиндрический сосуд); 2 — с октиловым спиртом (цилиндрический сосуд); 3 — с бензиловым спиртом (плоский сосуд); 4 — с октиловым спиртом (плоский сосуд); 5 — с гептиловым спиртом (плоский сосуд).

го случая; $m=2,7$ для цилиндрического случая):

$$\alpha_{эфф} = \alpha'_{эфф} f(Ra).$$

В условиях данного эксперимента наблюдалось наибольшее увеличение $\alpha_{эфф}$ за счет конвекции в 20 раз.

Влияние внешней теплоотдачи. Этот вопрос для кондуктивной теплопередачи в зоне реакции рассматривался в работах [12, 13]. Учет влияния скорости внешней теплоотдачи можно провести, согласно [12], путем сложения термических сопротивлений

$$\frac{1}{\alpha_{общ}} = \frac{1}{\alpha'_{эфф} f(Ra)} + \frac{1}{\alpha} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\delta_*} = \frac{1}{\delta_0 f(Ra)} + \frac{ne}{Bi},$$

где $\alpha_{общ}$ — общий коэффициент теплопередачи; α — коэффициент внешней теплопередачи; $n=1$ — для плоскости; $n=0,5$ — для цилиндра.

Наличие α ограничивает влияние свободной конвекции, и при малых α критические условия теплового взрыва перестают зависеть от Ra (рис. 4). Это предельная область лимитирующей роли внешней теплоотдачи, которая имеет место при $Bi \ll m \cdot f(Ra)$. Эффект отсутствия влияния конвекции был подтвержден экспериментальным путем. Были проведены опыты в цилиндрических сосудах с теми же самыми веществами в условиях слабой внешней теплоотдачи ($Bi=2,4 \div 6$). Результаты обработки экспериментальных значений T_* приведены в табл. 3. Для этих сосудов критерий Ra менялся в пределах $1 \div 5 \cdot 10^5$, однако критические условия хорошо совпадают с расчетными.

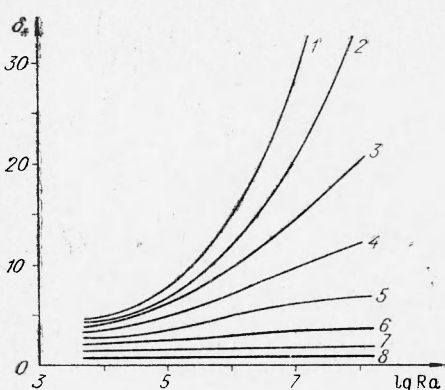


Рис. 4. Зависимость δ_* от $\lg Ra$ для цилиндрического сосуда при Bi , равном: 1 — 100; 2 — 100; 3 — 40; 4 — 20; 5 — 10; 6 — 5; 7 — 2,5; 8 — 1.

Распределение температур в зоне реакции. При кондуктивной теплопередаче в зоне реакции имеет место симметричный профиль температуры с максимумом разогрева в центре сосуда [1]. Качественная картина распределения температуры при наличии свободной конвекции получена с помощью подвижной термомпары для плоского сосуда (рис. 5). Как видно, профиль температуры не симметричен — максимум разогрева смещен в сторону нижней части сосуда. Координата максимума разогрева ξ_{max} делит профиль на две части: нижнюю ($\xi_{max} < \xi < 1$) и верхнюю ($-1 < \xi < \xi_{max}$). Конвективным движением охвачена только верхняя часть, в нижней — перенос тепла осуществляется путем теплопроводности. Отсюда следует, что размер $x = (1 - \xi_{max})^2$ может быть рассчитан из кондук-

Таблица 3

Реакционная смесь	Диаметр сосуда, см	$T_{*эксп}$, °C	$x_{*эксп}$	γ	β	$x_{*расч}$	$T_{*расч}$, °C	$\frac{eS \cdot 10^5, \text{ кал}}{\text{град} \cdot \text{сек}}$
ГДИ + бензиловый спирт	0,72	67,5	0,96	0,0535	0,0316	0,992	67,8	2,43
ГДИ + октиловый спирт	1,12	67,0	0,77	0,0429	0,0310	0,810	67,6	3,45
ГДИ + гептиловый спирт	1,12	60,5	0,795	0,044	0,0333	0,840	61,1	3,35

тивной теории теплового взрыва. В соответствии с этим выражение для ξ_{\max} в критических условиях (ξ_*) имеет вид

$$(1 - \xi_*)^2 \cdot f(Ra) = 1.$$

При $Ra \rightarrow 0$, $\xi_{\max} \rightarrow 0$ (симметричный профиль). Правильность этого подтверждает прямо пропорциональная зависимость величины $(1 - \xi_{\max})^2$, полученной из эксперимента, от $Ra^{1/3}$, которая показана на рис. 6 (точность определения равна $\pm 0,03$).

Полученные результаты могут быть применимы к различным жидкостям, реагирующим без газовыделения, если период индукции возникно-

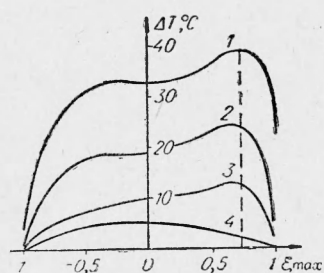


Рис. 5. Качественная картина распределения температур для реакции ГДИ с бензиловым спиртом для плоского сосуда $h=2,0$ см; $T_0=84^\circ\text{C}$. t , мин:
1 — 8; 2 — 5; 3 — 3; 4 — 1.

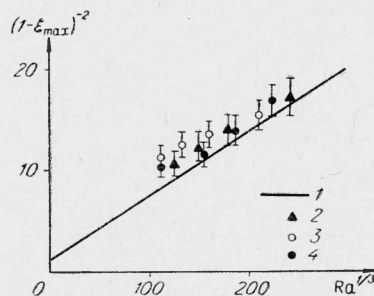


Рис. 6. Зависимость величины $(1 - \xi_{\max})^2$ от $Ra^{1/3}$ для плоскости.
1 — расчет; 2 — смесь ГДИ с гептиловым спиртом; 3 — смесь ГДИ с октиловым спиртом; 4 — смесь ГДИ с бензиловым спиртом.

вения конвекции t_k [14] намного меньше периода индукции теплового взрыва t_b . В условиях настоящих опытов период индукции конвекции, рассчитываемый по формуле

$$t_k = 70 \left[\frac{g \varphi R T_*^2}{E} \right]^{-2/3} \sqrt[5]{5/6} a^{-1/16},$$

был равен $t_k = (10^{-3} \div 10^{-4}) t_b$.

В связи с тем, что для развития конвекции необходимо определенное время, нестационарная сторона вопроса о тепловом взрыве приобретает принципиальное значение.

5. Исследование структуры конвективного движения при наличии экзотермической химической реакции в жидкости представляет самостоятельный интерес, так как вопрос о возникновении и развитии конвекции в химически реагирующей жидкости практически не исследован.

Структура конвективного движения в цилиндрических сосудах наблюдалась визуально и фотографировалась под пределом теплового взрыва $\delta < \delta_*$. Для этого в реагирующую смесь добавлялось малое количество светорассеивающих частиц алюминия размером 5—10 μ . Оказалось, что на стадии прогрева жидкость поднималась по краям сосуда и опускалась в центре его. При переходе к стадии разогрева движение жидкости резко меняло свое направление на обратное — с восходящим потоком в центре и нисходящими течениями по краям сосуда. В вертикальном сечении такое движение представляло собой два противоположно вращающихся вихря. В центре этих вихрей образовывались застойные зоны, температура в которых начинала возрастать относительно температуры в центре сосуда. Вследствие этого структура течения разрушалась и восходящие потоки образовывали структуру с несколькими

вихрями (чаще всего с четырьмя), где подъемные течения наблюдались в областях с повышенной температурой. Такое движение жидкости вело к выравниванию температуры по сечению жидкости и образованию прежней двухвихревой структуры.

6. Проведем упрощенный теоретический анализ явления. Рассмотрим нестационарное уравнение теплового взрыва

$$c \rho \frac{d\bar{T}}{dt} = Q K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \frac{\alpha_{\text{эфф}} S}{V} (\bar{T} - T_0), \quad (1)$$

где \bar{T} — средняя по объему температура; V — реакционный объем; S — поверхность теплоотдачи; $\alpha_{\text{эфф}}$ — некоторый эффективный коэффициент теплоотдачи. Будем приближенно считать, что $\alpha_{\text{эфф}}$ равно коэффициенту теплопередачи через слой нереагирующей жидкости с развитой (стационарной) свободной конвекцией. Тогда для определения $\alpha_{\text{эфф}}$ можно воспользоваться известными в теории теплопередачи (см. например, [15]) формулами, которые удобно представить в обобщенном виде [16]:

$$\frac{\alpha_{\text{эфф}}}{\alpha_{\text{эфф}}} = 1 + \frac{a Ra^b}{Ra + c}; \quad 10^4 < Ra < 10^8,$$

здесь $\alpha_{\text{эфф}} = m \frac{\lambda}{r}$ — эффективный коэффициент теплопередачи при отсутствии конвекции (с учетом результатов Франк-Каменецкого); $a=0,07$; $b=1,33$; $c=3200$ — для плоскости.

В критерий Ra здесь должна входить не величина RT_0^2/E , а $\Delta T = \bar{T} - T_0$, т. е. критерий Ra и, следовательно, $\alpha_{\text{эфф}}$ в ходе процесса изменяются.

Таким образом, уравнение, описывающее тепловой взрыв, имеет вид

$$c \rho \frac{d\bar{T}}{dt} = Q K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \frac{\alpha_{\text{эфф}} \cdot S}{V} \left\{ 1 + \frac{a \left[\frac{g \varphi (\bar{T} - T_0) r^3}{\nu a} \right]^b}{\frac{g \varphi (\bar{T} - T_0) r^3}{\nu a} + c} \right\} \times (\bar{T} - T_0), \quad (1)$$

или в безразмерном виде

$$\frac{d\theta}{d\tau} = t^{\theta} - \left(1 + \frac{a Ra^b \theta^b}{Ra + c} \right) \frac{\theta}{x}. \quad (2)$$

Здесь

$$\theta = \frac{E}{R T_0^2} (\bar{T} - T_0); \quad \tau = \frac{Q E}{c \rho R T_0^2} K_0 \exp\left(-\frac{E}{R T_0}\right) t;$$

$$x = \frac{Q V E}{\alpha_{\text{эфф}} S R T_0^2} K_0 \exp\left(-\frac{E}{R T_0}\right).$$

Характерной особенностью уравнения (2) является нелинейная (возрастающая) зависимость теплоотвода от разогрева системы, которая приводит к более высоким, чем в теории Семенова, значениям пердвзрывного разогрева (рис. 7). Аналогичные эффекты наблюдались при исследовании теплового взрыва тетрила благодаря пузырьковой конвекции [6]. Урав-

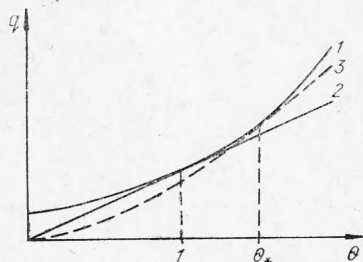


Рис. 7. Диаграмма зависимости теплоотвода от разогрева системы.

1 — тепловыделение; 2 — теплоотвод при $\alpha_{эфф} = \text{const}$; 3 — теплоотвод при $\alpha_{эфф} = \alpha_{эфф}(\theta)$

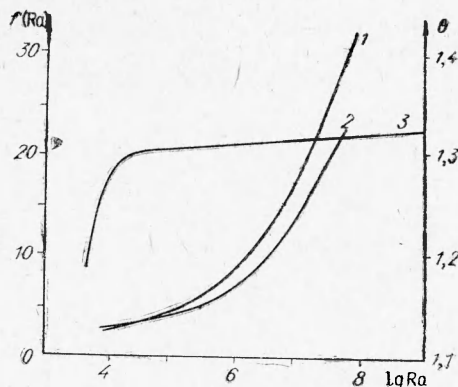


Рис. 8. Зависимость $f(Ra)$ и θ от $\lg Ra$.
1 — расчет; 2 — экспериментальная формула;
3 — максимальный разогрев системы.

нение (2) решалось обычными методами, и были получены значения κ_* и θ_* в зависимости от Ra :

$$\kappa_* = \frac{1}{l} f_{\text{теор}}(Ra); \quad \theta_* = \theta_*(Ra).$$

На рис. 8 дано сравнение $f_{\text{теор}}(Ra)$ для плоского и цилиндрического случая с $f(Ra) = 1 + 0,062 Ra^{1/3}$, полученной экспериментально, и значения θ_* . Как видно, упрощенный подход вполне удовлетворительно описывает явление.

Поступила в редакцию
7/VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
2. P. G. Ashmore, B. J. Tyler, L. T. A. Wesley. 11-th Symposium, International on Combustion, Combustion Inst. Pittsburg, Pennsylvania, 1967.
3. В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел. Теплопередача. М.—Л., «Энергия», 1965.
4. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. хим., 1966, 356, 4.
5. P. Gray, P. R. Lee. Oxidation and Combust. Rev., 1968, 2.
6. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 128, 6.
7. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, 180, 3.
8. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Г. Абрамова. Докл. АН СССР, 1966, 171, 4; 1967, 41, 1.
9. Справочник химика. Т. 1. М.—Л., «Химия», 1966.
10. Н. В. Цедерберг. Теплопроводность газов и жидкостей. Л.—М., «Госэнергоиздат», 1963.
11. Е. Г. Зеликман. Канд. дисс., ИХФ АН СССР, 1970.
12. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1958, 120, 6.
13. P. H. Thomas. Trans. Far. Soc., 1958, 54, 421.
14. А. Г. Мержанов, Э. А. Штессель. Докл. АН СССР, 1970, 191, 4.
15. Д. И. Бояринцев. ЖТФ, 1950, 20, 9.
16. Г. Гребер, С. Эрк, У. Григуль. Основы учения о теплообмене. М., ИЛ, 1958.