

мической реакции. Фрагментация и последующий разлет вторичных частиц иллюстрируются рис. 5. Снималось собственное свечение частицы. Скорость съемки  $10^3$  кадр/с. Стрелкой показано направление воздействия лазерного излучения. Определение размеров фрагментированных частиц не проводилось в связи с большой разницей истинного размера частицы, снятого до воздействия, и размера светящегося образования. Этот вопрос требует специально поставленной методической проработки и выходит за рамки данной статьи.

Рассмотрим взаимодействие излучения с частицами зольного остатка. За время нахождения частицы в лазерном пучке можно выделить также несколько этапов взаимодействия: нагрев частицы до температуры плавления, плавление и нагрев частицы до температуры кипения, испарение частицы, фрагментация. Последний этап для частиц зольности  $\sim (2 \div 3) \cdot 10^{-5}$  м, помещенных на подложке, наблюдался при  $I \sim 2 \cdot 10^6$  Вт/м<sup>2</sup>. Перенос указанного результата на свободные частицы затруднен влиянием подложки и для решения этого вопроса необходимы специально поставленные эксперименты. Изменения размеров частицы за счет испарения в экспериментах не обнаружено и этим этапом можно пренебречь. Наибольшая оптическая активность наблюдается на первом этапе за счет изменения формы частицы и возникновения теплого ореола, что ведет к увеличению интенсивности прошедшего излучения, рассеянного в малых углах. Экспериментально указанный эффект наблюдался при перемещении системы камера — осветитель в положение 4 (см. рис. 1).

В квазистационарном приближении, когда температура частицы и среды не меняется, радиус ореола можно приближенно оценить по формуле  $R \sim \sqrt{T_0/T_1} \cdot R_0$ , где  $R_0$  — радиус частицы;  $T_0$ ,  $T_1$  — температура среды и частицы соответственно. На втором этапе частица нагревается от температуры плавления до температуры кипения, что приводит к уменьшению размеров ореола. Следовательно, уменьшается рассеяние света под малыми углами, однако и в этом случае ослабление излучения остается меньшим, чем ослабление только на одних частицах.

На четвертом этапе наблюдается модуляция интенсивности излучения, прошедшего область взаимодействия, за счет изменения концентрации частиц в среде при фрагментации.

*Поступила в редакцию 23/IX 1982*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Зуев, А. В. Кузиковский, Ю. Д. Копытин. Целинейные оптические эффекты в аэрозолях. Новосибирск: Наука, 1980.
2. А. П. Годлевский, Ю. Д. Копытин. ЖПС, 1979, 31, 4, 612.
3. В. А. Погодаев. Тез. докл. II Всесоюз. симпозиума по распространению лазерного излучения в атмосфере. Томск, 1973.
4. А. В. Кузиковский, В. А. Погодаев. ФГВ, 1977, 13, 5, 783.
5. В. П. Букатый, В. А. Погодаев, Д. П. Чапоров. ПМТФ, 1979, 1, 30.
6. В. И. Букатый, А. М. Сагалаков, А. А. Тельнихин и др. ФГВ, 1979, 15, 6, 46.
7. В. И. Бабий, И. Ф. Попова. ИФЖ, 1971, 21, 3, 411.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В СИСТЕМАХ С ДВУМЯ КОНКУРИРУЮЩИМИ ЭКЗО- И ЭНДОТЕРМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ. I. ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

*М. Б. Боровиков, У. И. Гольдшлегер, И. А. Буровой  
(Москва)*

В [1—3] исследовались закономерности превращения в химически реагирующей системе при протекании нескольких экзотермических реакций. Однако в реальных процессах возможны случаи, когда некоторые

реакции обладают отрицательными тепловыми эффектами. Примером систем подобного типа являются интересные с технологической точки зрения окислительно-восстановительные реакции. В настоящей работе исследуются закономерности развития теплового взрыва в системах с двумя конкурирующими экзо- и эндотермическими реакциями.

В обычном приближении нестационарной теории теплового взрыва [4] безразмерные уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} \gamma \frac{d\theta}{d\tau} &= \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) \varphi_1(\eta) - \frac{1}{\mu_0} \exp\left(\frac{\varepsilon\theta}{1+\beta\theta}\right) \varphi_2(\eta) - \frac{\theta}{\kappa_0}, \\ \frac{d\eta}{d\tau} &= \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) \varphi_1(\eta) + k \exp\left(\frac{\varepsilon\theta}{1+\beta\theta}\right) \varphi_2(\eta), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\gamma = c\rho RT_0^2/Q_1E_1$ ;  $\beta = RT_0/E_1$ ;  $\varepsilon = E_2/E_1$ ;  $\theta = E_1(T - T_0)/RT_0^2$ ;  $\tau = ik_1^0 \exp(-E_1/RT_0)$ ;  $k = k_2^0 \exp(-E_2/RT_0)/k_1^0 \exp(-E_1/RT_0)$ ;  $\mu_0 = Q_1/Q_2k$ ;  $\kappa_0 = VE_1Q_1k_1^0 \exp(-E_1/RT_0)/\alpha SRT_0^2$ . Здесь  $\theta$ ,  $\tau$  — безразмерные разогрев и время;  $Q_i$ ,  $k_i^0$ ,  $E_i$  — соответственно тепловой эффект, предэкспонент и энергия активации  $i$ -й реакции;  $\varepsilon$  — отношение энергий активаций реакций;  $\kappa$  — критерий Семеева;  $k$  — отношение констант скоростей реакций при температуре окружающей среды;  $T$  и  $T_0$  — температуры вещества и окружающей среды;  $\alpha$  — коэффициент теплообмена с окружающей средой;  $S$  и  $V$  — теплоотдающая поверхность и реакционный объем;  $\eta$  — степень превращения исходного вещества;  $\varphi_1(\eta)$ ,  $\varphi_2(\eta)$  — концентрационные зависимости скоростей реакций. Индекс 1 относится к параметрам экзотермической реакции, а 2 — к эндотермической. Начальные условия: при  $\tau = 0$ ,  $\eta = 0$ ,  $\theta = 0$ . Энергии активации реакций предполагаются достаточно большими, чтобы применить разложение экспоненты по Франк-Камецецкому [4].

При больших тепловых эффектах и энергиях активации реакций время установления теплового равновесия много меньше характерных времен химических превращений. В этом приближении либо существует температура установления теплового равновесия и тогда система переходит в него, либо такой температуры не существует и превращение осуществляется во взрыве. При установлении теплового равновесия в ходе превращения меняются скорости реакций, что приводит к изменению температуры режима, но в этом случае температура изменяется квазистационарно, т. е. в каждый момент времени скорость тепловыделения экзотермической реакции равна скорости суммарного теплопоглощения — внутреннего (эндотермическая реакция) и внешнего (теплоотвод).

Как видно из (1), температуру квазистационарного режима  $\Theta_{qs}$  при данной степени превращения определяют не сами «характерные скорости» тепловыделений и теплопоглощений ( $\varphi_1$ ,  $\varphi_2/\mu_0$ ,  $1/\kappa_0$  соответственно), а их отношения. Тем самым  $\Theta_{qs}$  определяется двумя переменными, которые удобно для дальнейшего выбрать в виде

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa_0 \varphi_1(\eta), \\ \mu &= \mu_0 \varphi_1(\eta) / \varphi_2(\eta). \end{aligned} \quad (2)$$

$\kappa$ ,  $\mu$  имеют ясный физический смысл относительных времен внешнего и внутреннего теплоотвода.  $\Theta_{qs}$  в качестве функции двух переменных будем рассматривать как поверхность над плоскостью параметров  $\{\kappa, \mu\}$  со значениями, определяемыми решением уравнения

$$H = \exp(\Theta_{qs}) - \exp(\varepsilon\Theta_{qs})/\mu - \Theta_{qs}/\kappa = 0. \quad (3)$$

Анализ динамики превращения при  $\gamma \rightarrow 0$  в силу параллельности реакций не требует интегрирования дифференциальных уравнений, а может быть проведен геометрическим путем. Как видно из (2), изменение состояния системы совершается вдоль кривой  $\kappa(\mu)$ . В силу параметрического задания  $\kappa(\mu)$  положение ее определяется только исходными зна-

чениями  $\kappa_0$ ,  $\mu_0$  и кинетикой реакций (видом функциональной зависимости  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ) и не зависит от прочих параметров системы, в частности от температуры реализуемого режима. Параметры  $\kappa$ ,  $\mu$  как бы управляют характером и температурой режима. Поэтому, рассматривая различные сечения поверхности  $\Theta_{qs}$  проекциями кривых  $\kappa(\mu)$ , получим возможные (при данных кинетиках) режимы превращения в системе (1).

Поверхность  $\Theta_{qs}$  как при  $\varepsilon > 1$ , так и при  $\varepsilon < 1$  состоит из устойчивых листов, определяемых условием  $\partial_\theta H < 0$ , и неустойчивых при  $\partial_\theta H > 0$ . Границе между ними отвечает особенность  $\partial_\kappa \Theta_{qs} = \partial_\mu \Theta_{qs} = \infty$ . Координаты границы в параметрическом виде получим из (3)

$$\begin{aligned}\tilde{\kappa} &= (1 - \varepsilon\Theta^*) \exp(-\Theta^*) / (1 - \varepsilon), \\ \tilde{\mu} &= (1 - \varepsilon\Theta^*) \exp[(\varepsilon - 1)\Theta^*] / (1 - \Theta^*),\end{aligned}\tag{4}$$

где  $\Theta^*$  имеет смысл критической температуры режима. Условие положительности  $\tilde{\kappa}$ ,  $\tilde{\mu}$  приводит к области изменения  $\Theta^*$

$$\begin{aligned}\varepsilon < 1: & \text{ при } 1/(1 - \varepsilon) \geq \kappa \quad 1 \geq \Theta^* \geq 0, \text{ при } \kappa > 1/(1 - \varepsilon) \quad 0 \geq \Theta^* > -\infty, \\ \varepsilon > 1: & \text{ на } FC \quad (1 + \varepsilon)/\varepsilon \geq \Theta^* \geq 1, \text{ на } FC' \quad (1 + \varepsilon)/\varepsilon \leq \Theta^* < +\infty.\end{aligned}\tag{5}$$

Видно, что пересечение рассматриваемой границы (4)  $\tilde{\kappa}(\mu)$  во время превращения системы кривой  $\kappa(\mu)$  может из-за потери устойчивости квазистационарного режима приводить к критическим явлениям, определяемым видом поверхности  $\Theta_{qs}$ . Как показывает анализ, характер превращения в основном определяется соотношением энергий активаций, поэтому рассмотрим случаи  $\varepsilon < 1$  и  $\varepsilon > 1$  отдельно.

При  $\varepsilon < 1$  (рис. 1) зависимости (4) определяют границу  $F$  низкотемпературных квазистационарных режимов (НКР). Вне этой области данным  $\kappa$ ,  $\mu$  отвечают два значения  $\Theta_{qs}$  (поверхность имеет особенность при  $\tilde{\kappa}$ ,  $\tilde{\mu}$  типа складки): верхний лист соответствует неустойчивым, а нижний — устойчивым малоактивным режимам с малыми скоростями превращения и низкими температурами разогрева ( $\Theta_{qs} \leq 1$ ). Внутри области квазистационарные режимы невозможны и превращение осуществляется во взрыве. Поэтому пересечение зависимостью  $\kappa(\mu)$  (см. кривые 1—2, 1'—2') границы  $F$  для системы, находившейся в НКР, соответствует взрыву с предвзрывным квазистационарным превращением. На рис. 1 приведены значения  $\kappa$  и  $\mu$  в точках  $D_1$  и  $D_2$ :

$$\begin{aligned}\kappa(D_2) &= 1/(1 - \varepsilon), \quad \kappa(D_1) = \frac{n}{n - \varepsilon m} \exp \frac{m - n}{n - \varepsilon m}, \\ \mu(D_2) &= 1, \quad \mu(D_1) = \frac{n}{m} \exp \frac{(\varepsilon - 1)(n - m)}{n - \varepsilon m}.\end{aligned}$$

При  $\varepsilon > 1$  (рис. 2) выражение (4) определяет две границы  $CF$  и  $CF'$ , соответствующие потери устойчивости двух возможных режимов превращения: в области под  $CF$  — низкотемпературный квазистационарный режим подобен разобранному выше, в области над  $CF'$  — высокотемпературный квазистационарный режим (ВКР), характеризуемый высокими разогревами  $\Theta_{qs} \leq \ln(\mu)/(\varepsilon - 1)$  и большими скоростями превращения. В области  $FCF'$  возможны оба режима превращения, третье решение неустойчиво (поверхность  $\Theta_{qs}$  имеет в точке  $C$  особенность типа сборки). Поэтому пересечение границы  $CF$  кривой  $\kappa(\mu)$  для системы, находившейся в НКР, соответствует «воспламенению» — скачкообразному переходу из низкоактивного НКР в высокоактивный ВКР. Пересечение же границы  $CF'$  для системы, находившейся в ВКР, соответствует «погасанию» — скачкообразному переходу из высокоактивного ВКР в НКР. В отличие от погасания, связанного с полным превращением исходного вещества, в данном случае переход из ВКР в НКР может происходить

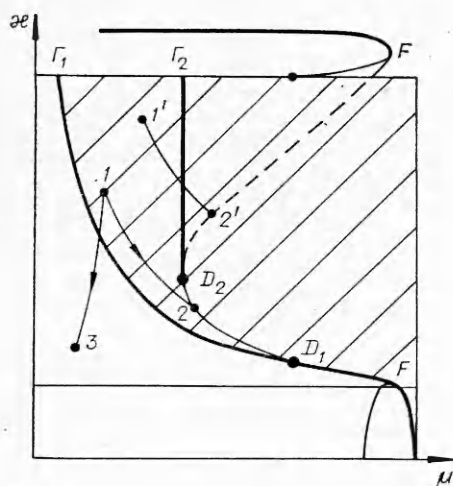


Рис. 1. Зависимость критического значения критерия Семенова  $\kappa^+(\mu)$  и относительное расположение границ режимов в случае  $\varepsilon < 1$ ;  $\kappa^+(\mu) - \Gamma_2 D_2 F$  при  $n < m$  и  $\Gamma_1 D_1 F$  при  $n > m$ ;  $\kappa(\mu) - F D F$ .

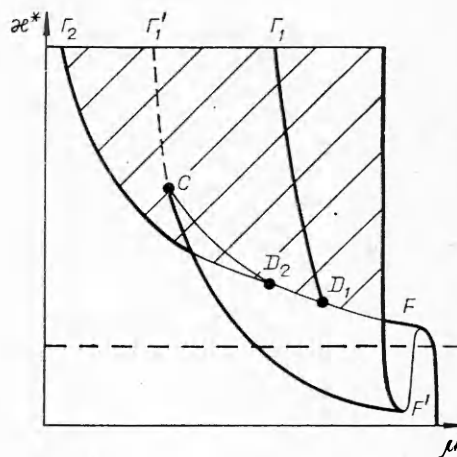


Рис. 2. Зависимость  $\kappa^+(\mu)$  и относительное расположение границ режимов в случае  $\varepsilon > 1$ ;  $\kappa^+(\mu) - \Gamma_1 D_1 F$  при  $\varepsilon^2 > n/m$  и  $\Gamma_2 D_2 F$  при  $n/m > \varepsilon^2$ ;  $F C F' - \tilde{\kappa}(\mu)$ .

при сколь угодно малых степенях превращения. На рис. 2 приведены значения  $\kappa$  и  $\mu$  в точке  $C$ :

$$\kappa(C) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} \exp - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon},$$

$$\mu(C) = \varepsilon^2 \exp \frac{\varepsilon^2 - 1}{\varepsilon}.$$

Из рассмотренного механизма появления критических явлений следует, что множество критических значений критерия Семенова  $\kappa^+$ ,  $\mu^+$ , отделяющих качественно различные режимы превращения, можно получить из условия касания  $\kappa(\mu)$  соответствующих границ  $F$ ,  $CF$ ,  $CF'$ . Из (3) и (4) находим

$$\begin{aligned} \kappa^+ &= (1 - \varepsilon\Theta) \exp \frac{-\Theta}{(1 - \varepsilon)\varphi(\eta)}, \\ \mu^+ &= (1 - \varepsilon\Theta)\varphi_2(\eta) \exp \frac{(\varepsilon - 1)\Theta}{(1 - \Theta)\varphi_1(\eta)}, \\ \frac{d \ln \varphi_2(\eta)}{d \ln \varphi_1(\eta)} &= \frac{1 - \varepsilon\Theta}{1 - \Theta}. \end{aligned} \quad (6)$$

Сочетания разобранных критических границ превращения, как и сами виды режимов превращения исходного вещества, зависят от конкретных кинетик реакций, поэтому в качестве примеров рассмотрим некоторые из них.

#### Степенная кинетика

Пусть кинетические зависимости имеют вид

$$\varphi_1(\eta) = (1 - \eta)^m, \quad \varphi_2(\eta) = (1 - \eta)^n.$$

В этом случае все  $\kappa^+$ ,  $\mu^+$  (см. (6)) лежат на одной кривой

$$\kappa^+(\mu) = \tilde{\kappa}(\Theta_T) (\tilde{\mu}(\Theta_T)/\mu)^{m/(m-n)}, \quad (7)$$

где  $\tilde{\kappa}(\Theta_T)$ ,  $\tilde{\mu}(\Theta_T)$  — координаты точки касания границы (4);  $\Theta_T$  — температура в точке касания (6)

$$\Theta_T = (n - m)/(n - \varepsilon m). \quad (8)$$

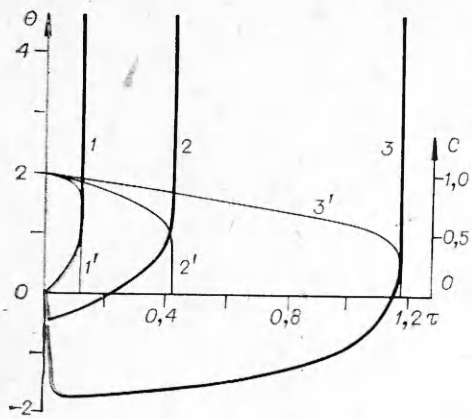


Рис. 3. Изменение температуры и степени превращения в случае  $\epsilon < 1$ ;  $\epsilon = 0,2$ ,  $\gamma = 0,05$ ,  $\beta = 0,001$ ,  $k = 0,01$ ,  $m = 1$ ,  $n = 3$ .

$1-3 - \Theta(\tau)$ ;  $1'-3' - C = 1 - \eta(\tau)$ .  $1 - \mu = 1,00$ ,  $\kappa = 0,78$ ;  $2 - \mu = 0,75$ ,  $\kappa = 0,82$ ;  $3 - \mu = 0,50$ ,  $\kappa = 1,62$ .

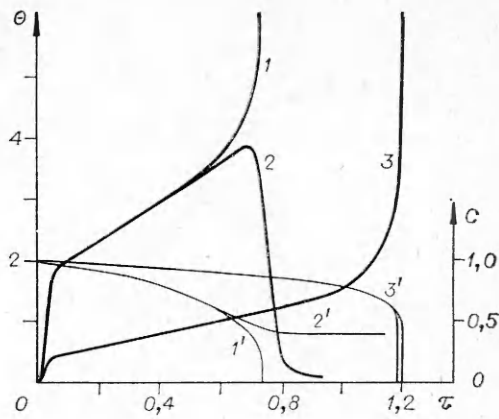


Рис. 4. Изменение температуры и степени превращения в случае  $\epsilon > 1$ ;  $\gamma = 0,005$ ,  $\beta = 0,001$ ,  $k = 0,01$ ,  $m = 1$ ,  $n = 3$ .

$1-3 - \Theta(\tau)$ ;  $1'-3' - C = 1 - \eta(\tau)$ .  $1 - \epsilon = 2,0$ ,  $\mu = 15,0$ ,  $\kappa = 0,58$ ;  $2 - \epsilon = 2,0$ ,  $\mu = 15,0$ ,  $\kappa = 0,575$ ;  $3 - \epsilon = 1,2$ ,  $\mu = 2,0$ ,  $\kappa = 1,0$ .

Уравнения (7), (8) показывают, что характер критических явлений определяется двумя основными факторами — чувствительностью скоростей тепловыделения реакций к изменению температуры  $\epsilon$  и к выгоранию исходного вещества  $n$ ,  $m$ . Рассмотрим подробнее возникающие в этом случае качественно различные режимы превращения.

$\epsilon < 1$ . В случае более активированной экзотермической реакции возможны два различных набора режимов превращения (см. рис. 1). При  $n/m < 1$  все НКР, установившиеся на начальных этапах превращения, устойчивы (см. рис. 1,  $1-3$ ), поэтому значения  $\kappa^+$  не зависят от порядков реакций и определяются начальными условиями (граница  $\Gamma_2 D_2$  на рис. 1). В этой области реализуется взрыв, подобный взрыву экзотермической реакции (рис. 3, 1). С увеличением скорости эндотермической реакции в силу роста теплопоглощения в системе  $\kappa^+$  растет, изменяясь в пределах

$$1/\epsilon \leq \kappa^+(\mu) \leq 1/(1 - \epsilon).$$

Это хорошо подтверждается в численном счете. При характерных временах эндотермической реакции, меньших экзотермической, взрыв становится невозможным (граница  $\Gamma_2 D_2$ ).

При  $n/m > 1$  (см. рис. 1,  $1-2$ ,  $1'-2'$ ) из-за большего торможения с выгоранием исходного вещества эндотермической реакции по сравнению с экзотермической (в стадии НКР) система переходит во взрыв (см. рис. 3, 2, 3). Это приводит к расширению области взрывных превращений — границе, которой теперь соответствует кривая  $\Gamma_1 D_1$ , определяемой формулой (7). Интересная особенность рассматриваемых режимов (см. (5)) состоит в том, что в зависимости от параметров температура на пределе воспламенения может быть как положительной (см. рис. 3, 2), так и отрицательной (см. рис. 3, 3). Подобно случаю взрыва с автокаталитической реакцией период индукции, температура и степень превращения на пределе воспламенения слабо зависят от  $\gamma$ .

$\epsilon > 1$ . При более активированной эндотермической реакции возможны три различных разбиения плоскости параметров (см. рис. 2): в случае  $\epsilon^2 > n/m$ , как показано при общем анализе, система (1) в области параметров пад  $C$  независимо от порядков реакций на малых выгораниях  $\sim \gamma$  переходит в ВКР. Дальнейшее превращение может идти либо практически полностью в ВКР (рис. 4, 1), либо происходит погасание (рис. 4, 2). Этим двум режимам отвечают следующие соотношения пара-

метров: а) превращение в ВКР

$$\varepsilon^2 > n/m > \varepsilon, \quad \kappa, \mu - \text{из } \Gamma_1 D_1 \Gamma,$$

б) погасание

$$\varepsilon^2 > n/m > \varepsilon, \quad \kappa, \mu - \text{из } \Gamma_1' C D_1 \Gamma_1,$$

$$\varepsilon > n/m, \quad \kappa, \mu - \text{из } \Gamma_1' C F.$$

В области  $\Gamma_1 D_1 F$  при данном  $\gamma$  превращение идет в ВКР вплоть до  $\eta \approx 1 - \gamma$ . В режиме погасания превращение в ВКР происходит до глубин, слабо зависящих от  $\gamma$ , и определяется «расстоянием» от  $\kappa_0, \mu_0$  до границы  $CF$  вдоль  $\kappa(\mu)$ . Величина скачка характеристик на границе  $CF$  при больших скоростях эндотермической реакции уменьшается, стремясь к нулю. Из-за этого различие режимов погасания и превращения в ВКР исчезает. В случае  $n/m > \varepsilon^2$  еще при более активированной экзотермической реакции становятся возможны режимы воспламенения из НКР (рис. 4, 3), что приводит к расширению области взрывных превращений (граница  $\Gamma_2 D_2 F$  на рис. 2).

### Автокаталитические реакции

В случае автокаталитических реакций имеется большое разнообразие соотношений кинетик экзо- и эндотермической реакций, которому соответствуют качественно различные режимы превращений. Поэтому рассмотрим простейший модельный случай, который, однако, демонстрирует основные режимы и области превращений. Пусть реакции имеют вид

$$\varphi_1(\eta) = (\eta_0 + \eta)^{m_1} (1 - \eta)^{n_2},$$

$$\varphi_2(\eta) = (\eta_0 + \eta)^{n_1} (1 - \eta)^{m_2},$$

где на  $m_1, m_2, n_1, n_2$  наложено условие  $n_1/m_1 = n_2/m_2 = N/M$  ( $N, M$  — целые числа). В этом случае положение и форма кривой, вдоль которой движется система на плоскости параметров  $\kappa, \mu$ , совпадают с кривой для степенных кинетик при порядках реакций  $N$  (эндо-) и  $M$  (экзотермической). Изотермическое самоускорение реакций приводит к характерному движению на плоскости параметров  $\kappa, \mu$  (кривая 1—2—3, рис. 5). При этом зависимость  $\kappa(\eta)$  имеет максимум, а  $\mu(\eta)$  — экстремум при  $\eta_{\max}$ , соответствующем максимальному самоускорению реакций:

$$\eta_{\max}(m_1 - \eta_0 m_2) / (m_1 + m_2).$$

Анализ превращений в системе показывает, что положение и способ определения критических границ автокаталитических реакций данного типа подобны случаю степенных кинетик (7), (8), но с изменением масштаба по  $\kappa, \mu$

$$\kappa' = (\kappa) \varphi_1(\eta_M), \tag{9}$$

$$\mu' = (\mu) \varphi_1(\eta_M) / \varphi_2(\eta_M).$$

Рассмотрим возникающие здесь новые режимы.

При  $\varepsilon < 1$  происходит сужение области взрывных превращений с предвзрывным НКР по сравнению со случаем степенных кинетик, что связано с изотермическим самоускорением эндотермической реакции в НКР. Автокаталитичность проявляется в сдвиге  $\kappa^+$  и в изменении периода индукции.

$\varepsilon > 1$ . Как и для степенных кинетик, возможны два основных разбиения плоскости параметров  $\kappa, \mu$ . Однако в случае автокаталитических реакций характер и закономерности превращения определяются не толь-

ко тепловыми факторами, но и «изотермическим» самоускорением реакций. Характерные для этой области параметры превращения приведены на рис. 6. При  $\varepsilon^2 > N/M$  (см. рис. 2) на начальных стадиях превращения в НКР основным фактором является тепловое самоускорение реакций, приводящее к перескоку в режим ВКР. Однако самоускорение эндотермической реакции в ВКР приводит к появлению высокотемпературного минимума, величина которого определяется  $\Theta_{qs} = (\kappa, \mu) |_{\eta_{\max}}$ . В зависимости от соотношений параметров дальнейшее превращение может проходить при  $N/M > \varepsilon$  ( $\kappa, \mu$  из  $\Gamma_1 D_1 F$  практически полностью в ВКР) (рис. 6, 2) либо при  $\varepsilon > N/M$  ( $\kappa, \mu$  из  $\Gamma_1' C F$ ), либо при  $N/M > \varepsilon$  ( $\kappa, \mu$  из  $\Gamma_1' C D_1 \Gamma_1$ ) после погасания в НКР — режим «вспышки» (рис. 6, 1).

При  $N/M > \varepsilon^2$  (см. рис. 5), как показывает анализ, в области над  $CF$  реализуется режим автокаталитического взрыва, подобный разобранным случаю ( $\varepsilon^2 > N/M > \varepsilon$ , область  $\Gamma_1 D_1 F$ ). С ростом скорости эндотермической реакции происходит уменьшение высокотемпературного минимума до температуры, определяемой пересечением  $\kappa(\mu)$  с  $CF'$ . В области  $\Gamma_1 D C \Gamma_2$  (рис. 6, 3) высокотемпературный минимум сменяется участком НКР-превращения (пересечением  $\kappa(\mu)$  с  $CF'$ ), который в силу большей чувствительности к выгоранию исходного вещества эндотермической реакции сменяется взрывным превращением (пересечение  $\kappa(\mu)$  с  $CF$  после достижения максимума по  $\kappa$ ). Граница  $\Gamma_2 C D'$  соответствует исчезновению различий двух рассматриваемых режимов.

Рассмотренные критические температурные явления («воспламенение», «погасание» и т. д.) в некотором смысле будут иметь место и для любой другой схемы превращения двух экзо- и эндотермических реакций.

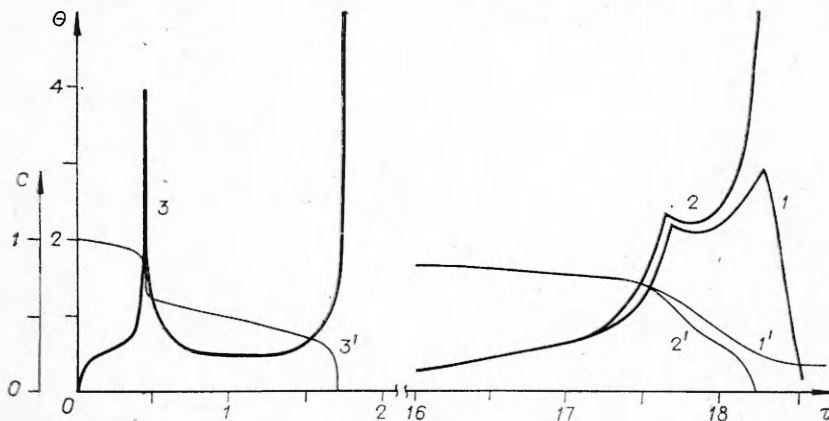


Рис. 6. Изменение температуры и степени превращения в случае автокаталитических реакций;  $\gamma = 0,005$ ,  $\beta = 0,001$ ,  $\eta_0 = 0,01$ ,  $k = 0,01$  (величины 1—3, 1'—3' аналогичны рис. 3, 4).

1 —  $\varepsilon = 2,0$ ,  $m_1 = m_2 = 2$ ,  $n_1 = n_2 = 5$ ,  $\mu_0 = 0,28$ ,  $\kappa = 7,65$ ; 2 —  $\varepsilon = 2,0$ ,  $m_1 = m_2 = 2$ ,  $n_1 = n_2 = 5$ ,  $\mu_0 = 0,31$ ,  $\kappa = 7,65$ ; 3 —  $\varepsilon = 1,2$ ,  $m_1 = m_2 = 1$ ,  $n_1 = n_2 = 3$ ,  $\mu_0 = 0,11$ ,  $\kappa = 3,70$ .

Как следует из формулы (3), вид поверхности температур квазистационарных режимов превращения  $\Theta_{qs}$ , а вместе с ней и возможные критические явления определяются только параметром  $\varepsilon$  или в общем случае — числом экзо- и эндотермических реакций и их относительными энергиями активации и не зависят от схемы превращения. Маршруты же реакций и их кинетики определяют, какие из возможных критических явлений и в каком сочетании могут встречаться в данной области параметров.

Поступила в редакцию 11/1 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. ФГВ, 1977, 13, 1, 48.
2. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. Докл. АН СССР, 1975, 246, 1, 116.
3. В. Г. Абрамов, Н. И. Ваганова. ФГВ, 1978, 14, 5, 35.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопроводность в химической кинетике. М.: Наука, 1967.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В СИСТЕМАХ С ДВУМЯ КОНКУРИРУЮЩИМИ ЭКЗО- И ЭНДОТЕРМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ. II. РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

*М. Б. Боровиков, У. И. Гольдшлегер, И. А. Буровой*  
(Москва)

Анализ неизотермического превращения в закрытой системе с двумя конкурирующими экзо- и эндотермическими реакциями привел к выделению областей параметров с качественно различными режимами превращения (режимы погасания, воспламенения и т. д. [1]). Однако более интересно и широко распространено протекание процессов в реакторах непрерывного действия с постоянным обменом веществом и теплом со средой. В данной работе анализируются изменения режимов, полученных в [1], а также появление новых в приближении интенсивного тепло- и массообмена внутри реактора (реактор идеального смешения).

Уравнения динамики реактора по аналогии с уравнениями теории теплового взрыва можно представить в виде [2] (обозначения те же, что и в [1])

$$\begin{aligned} \gamma \frac{d\Theta}{d\tau} &= \exp\left(\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right) \varphi_1(\eta) - \frac{1}{\mu_0} \exp\left(\frac{\varepsilon\Theta}{1+\beta\Theta}\right) \varphi_2(\eta) - \frac{\Theta}{Se_0} = H(\Theta, \eta), \\ \frac{d\eta}{d\tau} &= \exp\left(\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right) \varphi_1(\eta) + k \exp\left(\frac{\varepsilon\Theta}{1+\beta\Theta}\right) \varphi_2(\eta) - \frac{\eta}{Da} = G(\Theta, \eta). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $Se_0 = VQ_1E_1k_1^0 \exp(-E_1/RT_*) / (\rho cW + \alpha S) RT_*^2$  соответствует критерию Семенова  $\kappa$  закрытой системы;  $Da = Vk_1^0 \exp(-E_1/RT_0) / W$  — критерий Дамкеллера, являющийся характерным временем пребывания вещества в реакторе. В качестве масштабной, как и в [2], выбрана температура реактора в отсутствие тепловыделений реакций

$$T_* = (\rho cW T_i + \alpha S T_0) / (\rho cW + \alpha S),$$

где  $T_i$ ,  $T_0$  — температуры вещества на входе в реактор и окружающей среды;  $\rho$ ,  $c$  — плотность и средняя теплоемкость вещества;  $W$  — объемный расход вещества.

Как и в случае закрытой системы, отправным пунктом анализа будет квазистационарное приближение (асимптотика по малому параметру  $\gamma$ ). Температура квазистационарного превращения  $\Theta_{qs}$  в реакторе определяется по формуле (3) из [1]. При этом движение по плоскости  $\kappa$ ,  $\mu$  осуществляется вдоль кривой  $\kappa(\mu)$ . В силу параметрического задания  $\kappa(\mu)$  положение ее, как и для закрытой системы, определяется только