

УДК 536.46

ТЕПЛОВЫЕ РЕЖИМЫ РАЗОГРЕВА В ХОДЕ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

В. Ю. Филимонов

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038 Барнаул
vufilimonov@rambler.ru

На основе анализа структуры фазовых траекторий рассмотрены качественные особенности режимов саморазогрева для гомогенных реакций первого порядка. Переход к рассмотрению зависимости скорости разогрева от температуры, позволил расширить основные результаты теории теплового взрыва Семенова и перейти к двумерной параметрической диаграмме, что дает возможность определять критические условия воспламенения с учетом кинетического торможения. Установлено, что на диаграмме «критерий Тодеса — обратная величина критерия Семенова» имеются четыре характерные области с различной кинетикой, две из них являются предельными, а две — переходными. Проведен расчет границ областей, показано, что классическая теория теплового взрыва представляет собой частный случай проекции этих границ на область изменения критерия Семенова.

Ключевые слова: кинетика реакции, тепловой взрыв, фазовая траектория, параметрическая диаграмма, режимы разогрева.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы, связанные с саморазогревом экзотермически реагирующих смесей (тепловой взрыв), представляют значительный практический интерес для многих областей науки и техники, прежде всего энергетики, машиностроения, пиротехники, пожаро- и взрывобезопасности, получения новых материалов. Основное внимание в теории теплового взрыва уделяется расчету критических условий саморазогрева, установлению условий вырождения и определению индукционного периода для различной кинетики формирования продукта реакции [1, 2] при различных условиях теплового контакта реагирующей системы с окружающей средой. Базовые положения теории разработаны Н. Н. Семеновым [3]. По мере развития методов и возможностей численного моделирования проведены многочисленные исследования теплового взрыва, определены основные характеристики и практически значимые параметры саморазогрева реагирующих смесей [4–7]. Таким образом, теория теплового взрыва на сегодняшний день — это хорошо разработанное направление химической макрокинетики неизотермических процессов.

Вместе с тем численное решение часто не позволяет наглядно охарактеризовать всю

совокупность возможных режимов и многообразие качественных особенностей процессов, в первую очередь в случае, когда система является нелинейной, многопараметрической и не допускает стационарных решений. Отметим, что стационарная теория Семенова — это лишь весьма удачное и физически оправданное приближение, допускающее аналитическое решение (точной она является только для реакций нулевого порядка). Основное приближение теории определяется пренебрежением выгоранием компонентов смеси в предвоспламенительный период. В данном случае указанное приближение является самосогласованным, поскольку при существенном выгорании компонентов исчезает возможность реализации теплового взрыва как такового. Теория, например, практически точно описывает процессы воспламенения весьма широкого класса углеводородных систем [8], которые характеризуются высокими значениями энергии активации и теплового эффекта (что и определяет пренебрежимо малое выгорание за предвоспламенительный период). Однако уже при рассмотрении реакций первого порядка (экзотермическое разложение твердых и газообразных веществ, реакций изомеризации) выясняется, что класс такого рода реакций характеризуется весьма широким диапазоном значений термокинетических параметров [9, 10]. В связи с этим анализ влияния динамики выгорания на критические условия вос-

пламенения представляется практически важным для установления параметрических границ управления реакцией и прогнозирования кинетики разогрева в неизученных экзотермических реакциях (например, недавно в работе [11] обнаружен первый порядок протекания реакции в наноструктурированных гетерогенных системах).

Основные сложности, по причине которых аналитическое рассмотрение задач неизотермического синтеза не представляется возможным даже в термически безградиентной постановке, связаны, во-первых, с нелинейной зависимостью скорости тепловыделения от температуры, во-вторых, с нестационарным характером процессов саморазогрева и формирования продукта. В этом отношении весьма полезен качественный анализ поведения сложных нелинейных систем, основанный на анализе фазовых траекторий [12], который дает представление о многообразии возможных режимов, их устойчивости, границах перехода из одной области состояний в другую. В этом смысле даже для такой системы, как экзотермическая реакция первого порядка, при рассмотрении нестационарных режимов ее протекания остается много неясного.

В настоящей работе проведен качественный анализ возможных нестационарных режимов протекания экзотермических реакций первого порядка на фазовой плоскости «скорость саморазогрева — температура», приближенно рассчитаны границы перехода режимов, проанализированы и систематизированы все типы фазовых траекторий на параметрической диаграмме.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Классическая система уравнений динамики саморазогрева и кинетики формирования продукта для мономолекулярных реакций первого порядка в безразмерной форме выглядит следующим образом [9]:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = (1 - y) \exp \Theta - \delta\Theta, \quad (1)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \gamma(1 - y) \exp \Theta, \quad \tau = 0; \quad \Theta = y = 0.$$

Здесь $\tau = t/t_{ad}$ — время, отнесенное к адиабатическому масштабу времени разогрева: $t_{ad} = c\rho RT_0^2 \exp(E/RT_0)/QE k_0$, $\Theta =$

$E(T - T_0)RT_0^2$ — безразмерная температура, y — глубина превращения, $\delta = t_{ad}/t_-$ — отношение адиабатического масштаба времени разогрева к характерному времени теплоотвода $t_- = c\rho V/\alpha S$ (по современной терминологии, величина, обратная критерию Семенова: $\delta = 1/Se$), $\gamma \equiv Td = c\rho RT_0^2/QE$ — критерий Годеса, T_0 — начальная температура смеси, c , ρ — ее удельная теплоемкость и плотность соответственно, R — универсальная газовая постоянная, E — энергия активации реакции, Q — тепловой эффект, k_0 — предэкспонент, S — площадь поверхности теплоотвода, которая ограничивает реакционный объем V , α — коэффициент теплоотдачи. При записи (1) предполагалось выполнение условия $RT_0/E \ll 1$.

При определении качественно различных режимов реакции возникает некоторая сложность, отмеченная в [13]. Именно, если теория Семенова четко разграничивает возможность и невозможность стационарных режимов реакции (постоянная температура — неограниченный разогрев), то общий анализ системы (1) не позволяет этого сделать, поскольку при строгом учете выгорания вещества «математический скачок», разделяющий устойчивый стационарный тепловой режим и режим с неограниченным ростом температуры, отсутствует (температура во всех случаях растет до максимального значения, затем понижается).

Для детального анализа проблемы поступим следующим образом. Выразим переменную y из первого уравнения системы (1) и подставим во второе. Получим уравнение второго порядка для зависимости температуры от времени:

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta}{d\tau} \left(\frac{d\Theta}{d\tau} + \delta\Theta \right) - \frac{d^2\Theta}{d\tau^2} - \delta \frac{d\Theta}{d\tau} = \\ = \gamma \left(\frac{d\Theta}{d\tau} + \delta\Theta \right) \exp \Theta. \end{aligned} \quad (2)$$

Далее, введя в рассмотрение скорость разогрева системы $u = d\Theta/d\tau$, перейдем к уравнению

$$\frac{du}{d\Theta} = u + \delta(\Theta - 1) - \gamma \frac{u + \delta\Theta}{u} \exp \Theta \quad (3)$$

с начальным условием $\Theta = 0$, $u = 1$. Таким образом, система уравнений первого порядка (1) приводится к одному уравнению первого порядка (3), представленному в других переменных. В этом случае режимы саморазогрева системы (1) будут определяться поведением фазовой траектории на плоскости $u-\Theta$. Уравнение

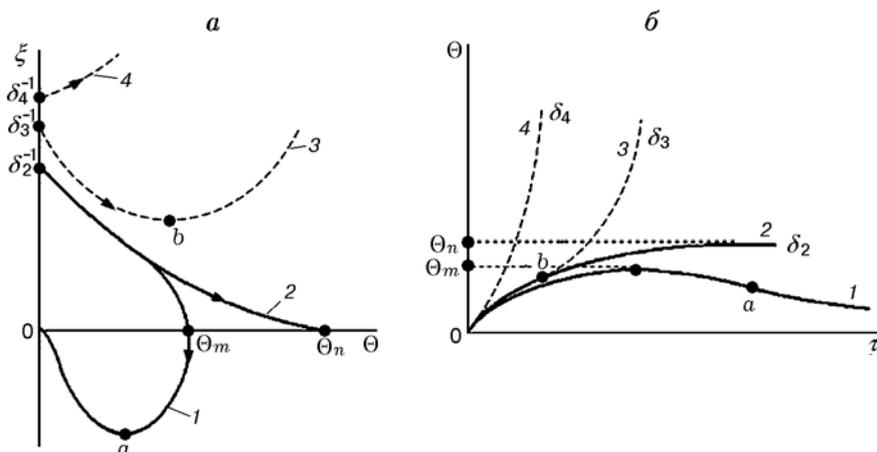


Рис. 1. Схематический вид фазовых траекторий (а) и соответствующие термограммы разогрева (б): 1 — траектория для нестационарного режима, в соответствии с (4), 2 — траектория перехода к стационарному состоянию в теории Семенова, 3, 4 — надкритические нестационарные траектории в теории Семенова; $\delta_4 < \delta_3 < \delta_2$

(3) можно преобразовать к приведенному виду, введя переменные $\xi = u/\delta$, $\eta = \gamma/\delta$. Тогда окончательно получаем однопараметрическое уравнение первого порядка

$$\xi \frac{d\xi}{d\Theta} = \xi^2 + \xi(\Theta - 1 - \eta \exp \Theta) - \eta \Theta \exp \Theta \quad (4)$$

с начальным условием $\Theta = 0$, $\xi = 1/\delta$, которое является уравнением Абеля второго рода и не интегрируется в квадратурах. Однако с точки зрения качественной теории дифференциальных уравнений этого, вообще говоря, и не требуется. Вначале рассмотрим различие между представлениями классической стационарной теории теплового взрыва и нестационарной системой (1) в переменных ξ , Θ . Соответствующие траектории 1 и 2 для «невзрывного» (подкритического) режима реакции схематически представлены на рис. 1.

С точки зрения теории Семенова фазовая траектория характеризуется монотонным уменьшением скорости разогрева ξ до нуля, при этом температура растет до стационарного значения Θ_n , которое является асимптотически устойчивым стационарным решением (1) при $\gamma = 0$ (траектория 2 на рис. 1, а). При рассмотрении нестационарной задачи (4) фазовая траектория необходимо должна пройти через точку максимума Θ_m и точку перегиба a , которая имеет экстремум $d\xi/d\Theta = 0$ в выражении (4). В соответствии со стационарной теорией теплового взрыва критическое условие определяется соотношением

$$\frac{d\xi}{d\Theta} = 0 \quad \text{при} \quad \xi = 0, \quad \eta = 0, \quad (5)$$

что, как следует из (4), соответствует $\Theta_n = 1$ и эквивалентно появлению минимума на фазовой траектории 2 (рис. 1, а) или точки перегиба на термограмме (рис. 1, б). Для надкритических условий изоклина минимумов определяется уравнением $\xi_b = 1 - \Theta_b$, которое следует из (5), (4). Исчезновение точки перегиба по терминологии, предложенной в [13], является условием перехода к «существенно нестационарному режиму» $\Theta_b = 0$, $\xi_b = 1/\delta = 1$. Следовательно, параметрическая область существования указанного режима определяется неравенством $\delta \leq 1$. Заметим, что при этом как кривая фазовой траектории, так и термограмма характеризуются строго положительным значением второй производной (выпуклость кривых вверх).

Перейдем к рассмотрению нестационарных режимов, т. е. к анализу уравнения (4). Поскольку на термограммах присутствуют точка максимума и точка перегиба a (рис. 1, а) независимо от режима реакции, качественные перестройки фазового портрета будут происходить в первом квадранте плоскости ξ - Θ . Прежде всего, проанализируем особенности семейства изоклин экстремумов на фазовой траектории, которые определяют соответствующие перегибы на термограммах разогрева:

$$\xi^2 + \xi(\Theta - 1 - \eta \exp \Theta) - \eta \Theta \exp \Theta = 0. \quad (6)$$

Семейство изоклин экстремумов схематически

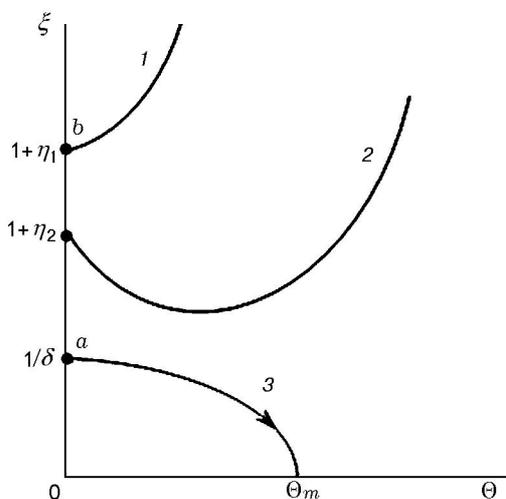


Рис. 2. Схематическое изображение фазовой траектории для подкритического режима разогрева (3) и изоклин экстремумов (1, 2)

представлено на рис. 2. Из рисунка следует, что качественные режимы разогрева зависят от взаимного расположения изоклин и фазовой траектории, при этом изоклины экстремумов могут как иметь, так и не иметь точку минимума.

Условие минимума на изоклине (6) принимает вид

$$\xi_{\min} = \eta \frac{1 + \Theta}{\exp(-\Theta) - \eta}. \quad (7)$$

Из уравнений (6), (7), следует, что минимум в первом квадранте исчезает при условии

$$\eta^2 + \eta - 1 = 0, \quad \eta = 0.62. \quad (8)$$

Следовательно, при $\eta > 0.62$ в первом квадранте плоскости изоклина экстремумов является монотонно возрастающей функцией температуры. Как следует из рисунка, качественные особенности зависимости скорости разогрева от температуры определяются соотношением ординат кривых изоклин и фазовых траекторий при $\Theta = 0$.

Один из возможных переходов к прогрессирующему саморазогреву схематически представлен на рис. 3. Переход через точку d обуславливает немонотонное изменение $\xi(\Theta)$ и появление двух перегибов на термограмме, в отличие от задачи Семенова (см. рис. 1, б), когда критическое условие определяется появлением единственной точки перегиба. Естественно, что появление двух перегибов в нестационарной задаче связано с наличием выгорания в

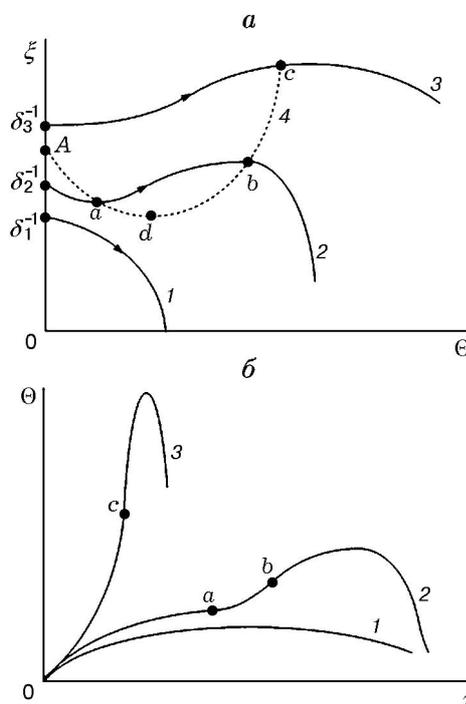


Рис. 3. Типы фазовых траекторий (кривые 1–3), построенных по уравнению (4), при изменении параметров задачи (а) и соответствующие термограммы (б) (линия 4 — изоклина экстремумов (6))

системе. Таким образом, самоускорение реакции на участке ab (рис. 3, б) сменяется кинетическим самоторможением в точке b . Режим 3 полностью аналогичен «существенно нестационарному режиму» 4 (см. рис. 1), наиболее быстрому из всех возможных, и в этом случае замедление реакции обусловлено только кинетическим торможением на развитых стадиях процесса.

Для рассмотренного режима критическим условием является переход через точку d с последующим переходом к существенно нестационарному режиму. В данном случае трансформация фазовой траектории происходит непрерывным образом, однако при исчезновении экстремума в точке a (рис. 3, а) структура траектории меняется качественно. Другими словами, в окрестности точки A система чувствительна к изменению параметров. В дальнейшем будем называть такой переход жестким. Условием существования жесткого перехода являются неравенства (см. рис. 2)

$$\eta < 0.62, \quad 1/\delta < 1 + \eta \quad (9)$$

или

$$\gamma < 0.62\delta, \quad \gamma + \delta > 1, \quad (10)$$

первое из которых означает наличие минимума на изоклине экстремумов 2, второе — расположение ординаты фазовой траектории при $\Theta = 0$ ниже соответствующей ординаты изоклины.

Однако, помимо рассмотренного, возможен и другой переход к существенно нестационарному режиму в случае, когда кривые 1 и 3 (см. рис. 2) пересекаются при $\Theta = 0$ в отсутствие экстремума на изоклине и монотонное убывание фазовой траектории сменяется ее ростом в самом начале процесса, что соответствует изменению знаков в неравенствах (10) на противоположные при переходе через слияние точек a и b . Такой переход условимся называть мягким. Стоит заметить, что в этой ситуации есть некоторые особенности, связанные с наличием или отсутствием точек перегиба на фазовой траектории. Уравнение изоклины перегибов фазовой траектории получается дифференцированием (4) и выглядит следующим образом:

$$\xi(\xi - \eta \exp \Theta)^2 = \eta \exp \Theta [(1 - \Theta)\xi + \eta(\xi + \Theta) \exp \Theta]. \quad (11)$$

Взаимное расположение изоклин перегиба и экстремума представлено на рис. 4. Изоклины 1 и 2 имеют единственную точку пересечения, соответствующую минимуму изоклины перегибов, которая исчезает при исчезновении минимума на изоклине экстремумов, т. е. при $\eta = 0.62$. При $\eta > 0.62$ изоклина перегибов 2' располагается выше изоклины экстремумов 1'. Далее, можно строго показать, что наклон изоклины перегибов при $\Theta = 0$, $\eta > 0.62$ больше соответствующего наклона фазовой траектории, следовательно, первая точка пересечения изоклины и фазовой траектории произойдет при $\Theta = 0$ (точка a на рис. 4).

Следует заметить, что различные комбинации знаков в неравенствах (10) определяют четыре основных режима разогрева на плоскости $\gamma-\delta$. Последнее позволяет компактно и наглядно обобщить возможные типы рассмотренных выше фазовых портретов $u(\Theta)$ в виде диаграммы, представленной на рис. 5. Прямые $\gamma = 0.62\delta$ и $\gamma = 1 - \delta$ делят параметрическую плоскость на четыре области 1, 2-3, 4, 5-6, которые ограничены на рисунке сплошными линиями. Точка b диаграммы соответствует критическому условию в задаче Семенова: $\delta = e$

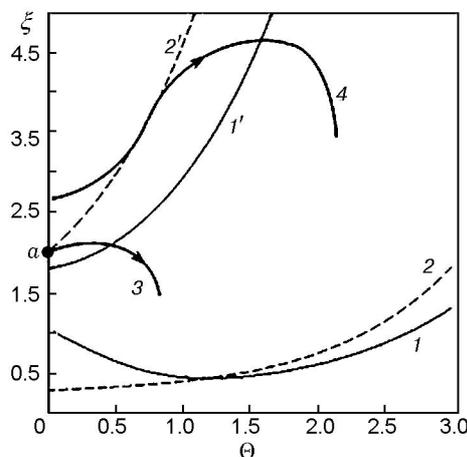


Рис. 4. Взаимное расположение изоклин экстремумов фазовой траектории (6) (1, 1') и изоклин перегибов (2, 2') при $\eta = 0.05$ (1, 2) и $\eta = 0.8$ (1', 2'). Схематическое изображение кривых фазовых траекторий (3, 4):

точка a соответствует переходу к существенно нестационарному режиму разогрева

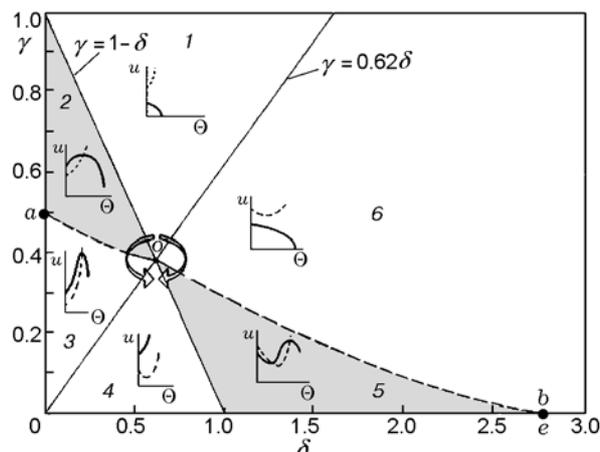


Рис. 5. Параметрическая диаграмма режимов воспламенения:

1, 4 — предельные режимы; в направлении против часовой стрелки — мягкий переход между двумя предельными режимами, по часовой — жесткий; ao и ob — демаркационные линии, определяемые критическими условиями

при $\gamma = 0$, при этом переход через точку $\delta = 1$, с уменьшением δ , соответствует переходу в область 4 существенно нестационарных разогревов. Разделительные линии ao и ob ограничивают режимы 2 и 5 и представляют собой критические условия мягкого и жесткого переходов $2 \rightarrow 3$, $6 \rightarrow 5$ соответственно.

Приведенная диаграмма является расширением задачи Семенова на плоскость $\gamma > 0$, можно также сказать, что задача Семенова является проекцией областей, представленных на рис. 5, на ось δ .

Проанализируем каждую из характерных областей. Предельные режимы:

1 — монотонное убывание скорости разогрева с ростом температуры. Область, наиболее далекая от взрывного протекания реакции. Влияние кинетического торможения и теплоотвода существенно;

4 — наиболее быстрый режим протекания реакции. Влияние теплоотвода и кинетического торможения на предварительный разогрев мало, т. е. режим квазиadiaбатический, или существенно нестационарный.

Остальные области можно рассматривать как переходные, причем переход от одного предельного режима к другому может проходить по двум направлениям. Это следующие области:

2 — малый теплоотвод, но существенное влияние кинетического торможения на разогрев. На начальном этапе медленный (неэкспоненциальный) рост скорости разогрева, но в силу существенного выгорания на этапе развития реакции в дальнейшем скорость разогрева начинает снижаться;

3 — первая критическая область. Появляется участок быстрого разогрева, связанный с уменьшением влияния выгорания. Критические условия определяются разделительным участком ao , т. е. условием перехода через точку a (см. рис. 4);

6 — существенное влияние теплоотвода, монотонное падение скорости разогрева;

5 — вторая критическая область. С уменьшением теплоотвода появляется участок роста скорости разогрева, далее под влиянием кинетического торможения скорость разогрева начинает снижаться. Критические условия определяются горизонтальным касанием изоклины экстремумов 4 и фазовой траектории 1 в точке d (см. рис. 3, a).

В данном случае весьма любопытным является переход системы через точку схождения режимов $o(0.62; 0.38)$. Действительно, малые изменения параметра γ в окрестности этой точки могут вызвать скачкообразный переход из области протекания реакций с низкой скоростью в область быстрого роста скорости тепловыделения, минуя промежуточные режимы,

т. е. из области 1 в область 4 и наоборот. Таким образом, попасть из области 1 в область 4 можно тремя способами, соответствующие пути указаны стрелками на рис. 5. Состояние системы в точке o неустойчивое. Действительно, любое малое изменение параметров может привести к реализации любого из режимов.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ сводится к определению разделительных зависимостей $\gamma(\delta)$ на участках ao и ob (см. рис. 5).

Участок ao . В данном случае несложно получить точное решение для зависимости $\gamma(\delta)$. Переход определяется положением точки a на рис. 4, для которой, на основании (11), справедливо условие

$$(\xi - \eta)^2 = \eta(1 + \eta) \quad \text{при} \quad \xi = 1/\delta,$$

что приводит к соотношению

$$\gamma = 1/(2 + \delta). \quad (12)$$

Таким образом, демаркационная линия ao представляет собой гиперболу.

Участок ob . Анализ зависимости $\gamma(\delta)$ сложен и требует помимо соотношений (6), (7) каких-либо соображений в отношении поведения фазовой траектории (4), что приводит к весьма громоздким приближенным выражениям. На рис. 6 представлены результаты численного анализа (4) (кривая I). Поскольку расчет проводится на ограниченной области между точками $o(0.62; 0.38)$ и $b(e; 0)$ и зависимость является однозначной (при отсутствии дополнительных параметров) в предположении экспоненциальной зависимости $\gamma(\delta)$, можно использовать аппроксимирующую формулу

$$\gamma(\delta) = \gamma_0 \frac{1 - \exp[1.5(e - \delta)]}{1 - \exp[1.5(e - \delta_0)]}, \quad (13)$$

где $\delta_0 = 0.62$, $\gamma_0 = 0.38$ — координаты точки o . С учетом численных значений запишем

$$\gamma(\delta) = 0.017(\exp[1.5(e - \delta)] - 1) \quad (14)$$

(на рис. 6 кривая (14) представлена линией II).

Исходя из общего вида параметров

$$\gamma = \frac{c\rho RT_0^2}{QE}, \quad \delta = \frac{RT_0^2 \alpha S}{QEk_0 V} \exp \frac{E}{RT_0}, \quad (15)$$

можно сделать вывод, что движение изображающей точки вдоль горизонтальной прямой на

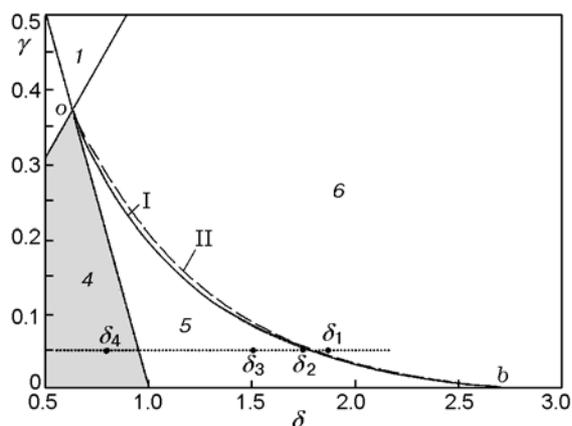
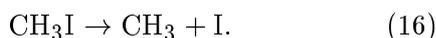


Рис. 6. Результаты расчета демаркационной зависимости ob между областями 5 и 6 (см. рис. 5):

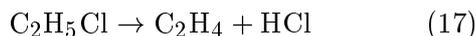
I — результаты численного анализа, II — аппроксимирующая зависимость (14)

рис. 6 соответствует изменению условий теплоотвода при заданной начальной температуре экзотермически реагирующей системы.

Обратимся к анализу конкретных систем. Рассмотрим экзотермическую реакцию первого порядка распада йодометана на йод и метил:



Тепловой эффект реакции $Q = 234$ кДж/моль [14], энергия активации реакции распада $E = 231$ кДж/моль. Тогда при $T_0 = 675$ К получаем оценку $\gamma \approx 3.1 \cdot 10^{-3}$. Из рис. 6 следует, что в этом случае критические условия воспламенения хорошо согласуются с теорией Семенова, $\delta \approx e$. Однако, если рассмотреть менее экзотермическую реакцию распада, например, хлористого этила ($Q \approx 33$ кДж/моль):



($E = 228$ кДж/моль [15]), то при той же температуре оценка будет другой — $\gamma \approx 0.05$. Тогда, как следует из рис. 6, условию воспламенения системы соответствует значение $\delta \approx 1.85$. Таким образом, выгорание уже существенно влияет на критические условия. Последний случай иллюстрирует рис. 7, на котором представлено семейство термограмм, полученных в результате численного анализа (1) при значениях параметров, отмеченных точками на рис. 6. В данном случае переход к прогрессирующему разогреву с двумя перегибами на термограмме

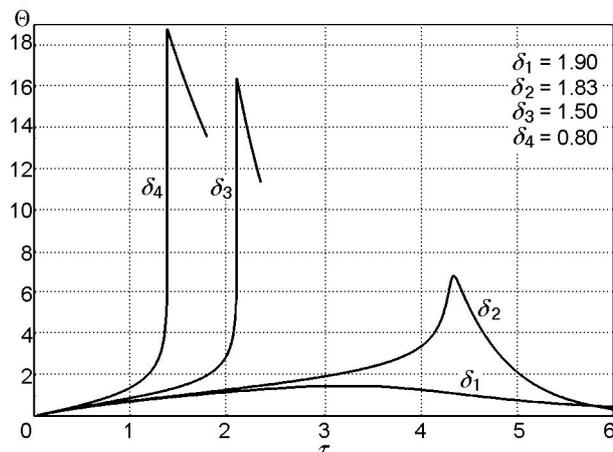


Рис. 7. Термограммы разогрева при различных значениях параметра δ и $\gamma = 0.05$ (см. точки на рис. 6)

($\delta_1 \rightarrow \delta_2$) наблюдается вполне отчетливо. С ростом параметра γ этот переход становится все менее выраженным, и при $\gamma \rightarrow \gamma_0$ все особенности взрывного протекания реакции исчезают.

Определим из (15) критические условия теплоотвода:

$$\left(\frac{\alpha S}{V}\right)_{cr} = \left(\frac{\delta}{\gamma}\right)_{cr} ck_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right). \quad (18)$$

Тогда, например, для реакции (17) при $T_0 = 675$ К получаем $(\alpha S/V)_{cr} = 4.4$ Вт/(м³·К). Напротив, при заданных условиях теплоотвода можно определить критическую температуру системы с использованием (14), (15) или расчетной кривой I на рис. 6.

Из изложенного следует, что неравенство $\gamma > 0.38$ является условием полного вырождения теплового взрыва. Для установления области соответствующих параметров, исключив начальную температуру из равенств (15), находим связь параметров:

$$\delta = \gamma z \exp(\beta/\sqrt{\gamma}), \quad (19)$$

где

$$z = \alpha S / c\rho k_0 V, \quad \beta = \sqrt{c\rho E} / QR. \quad (20)$$

Тогда условие вырождения принимает вид

$$z \geq \frac{\delta_0}{\gamma_0} \exp\left(-\frac{\beta}{\sqrt{\gamma_0}}\right) = 1.63 \exp(-1.62\beta). \quad (21)$$

При выполнении условия (21) тепловой взрыв невозможен ни при каких начальных температурах. Таким образом, параметры z , β позволяют однозначно определить возможность протекания реакции первого порядка в режиме

теплового взрыва, т. е. являются необходимыми условиями теплового взрыва. Достаточные условия однозначно определяются кривой I (см. рис. 6) либо приближенной зависимостью (14).

ВЫВОДЫ

На основании строгого учета влияния кинетического торможения проанализированы режимы саморазогрева для реакций первого порядка, которые определяются соотношением между критериями Семенова и Тодеса. Учет кинетического торможения позволил перейти от одномерной (теория Семенова) к двумерной параметрической задаче и тем самым расширить представления о режимах протекания реакции. Установлены четыре основные области параметров, отличающиеся различным характером зависимости скорости разогрева от температуры, при этом две из них являются предельными. Первая характеризуется низкой скоростью реакции и существенным влиянием выгорания и теплоотвода на скорость разогрева. Вторая, напротив, отличается высокими скоростями саморазогрева и слабым кинетическим торможением и определена как область квазиadiaбатического, или существенно нестационарного, разогрева. На плоскости установлены переходные области между режимами. Критические условия определяются как пересечение границ областей на параметрической плоскости траекторией изображающей точки при изменении условий проведения реакции. Определены необходимые и достаточные условия реализации теплового взрыва.

Показано, что на диаграмме существует характерная точка «схождения» режимов, пересечение которой определяет прямой переход между предельными режимами. Используя диаграмму, можно целенаправленно изменять критерии Семенова и Тодеса и управлять режимами воспламенения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Самораспространяющийся** высокотемпературный синтез: Теория и практика. — Черноголовка: Территория, 2001.
2. **Merzhanov A. G., Abramov V. G.** Thermal explosion of explosives and propellants. A review // *Propellants and Explosives*. — 1981. — N 6. — P. 130–148.
3. **Семенов Н. Н.** Тепловая теория горения и взрывов // *Успехи физ. наук*. — 1940. — Т. 23, № 3. — С. 251–486.
4. **Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г., Худяев С. И.** К нестационарной теории теплового взрыва // *ПМТФ*. — 1964. — № 3. — С. 118–125.
5. **Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г.** К теории теплового взрыва самоускоряющихся реакций // *Физика горения и взрыва*. — 1966. — Т. 2, № 4. — С. 18–23.
6. **Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И.** Квазистационарная теория теплового взрыва самоускоряющихся реакций // *Журн. физ. химии*. — 1960. — Т. 34, № 10. — С. 2235–2244.
7. **Мержанов А. Г., Озерковская Н. И., Шкадинский К. Г.** Динамика теплового взрыва в послейндукционный период // *Физика горения и взрыва*. — 1999. — Т. 35, № 6. — С. 65–70.
8. **Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.** Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
9. **Веденеев В. И., Кибкало А. А.** Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций. — М.: Наука, 1972.
10. **Кондратьев В. Н.** Константы скорости газофазных реакций: справочник. — М.: Наука, 1970.
11. **Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Smirnov E. V., et al.** Kinetics of mechanically activated high temperature synthesis of Ni₃Al in the thermal explosion mode // *Intermetallics*. — 2011. — V. 19. — P. 833–840.
12. **Алдушин А. П.** Тепловой взрыв и волны горения // *Физика горения и взрыва*. — 1987. — Т. 23, № 3. — С. 99–103.
13. **Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г.** Теория теплового взрыва: от Н. Н. Семенова до наших дней // *Хим. физика*. — 1996. — Т. 15, № 6. — С. 3–43.
14. **Виноградова М. Г., Папулова Д. Р., Артемьев А. А.** Тепловые эффекты и энергии активации радикальных реакций распада // *Фундаментальные исследования*. — 2008. — № 4. — С. 105–106.
15. **Holbrook K. A., Marsh A. R. W.** Unimolecular gas-phase pyrolysis of ethyl chloride // *Trans. Faraday Soc.* — 1967. — V. 63. — P. 643–645.

Поступила в редакцию 11/V 2011 г.,
в окончательном варианте — 22/XI 2011 г.