

13. В. С. Бабкин, А. В. Вьюн. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
14. H. F. Coward, F. J. Brinsley. J. Chem. Soc., 1914, 105.
15. Я. Б. Зельдович. Теория горения и детонации в газах. М., Изд-во АН СССР, 1944.
16. Г. И. Баренблатт, Я. Б. Зельдович, А. Г. Истратов. ПМТФ, 1962, 4.

## О КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ЦЕПНОГО САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПРИ НАЛИЧИИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕПЕЙ

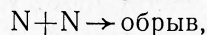
В. В. Азатян

(Москва)

Кинетика разветвленно-цепных процессов с квадратичным обрывом цепей в случае, когда в обрыве участвуют активные центры одного типа, как известно [1], описывается уравнением

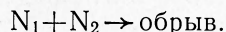
$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + \varphi n - kn^2. \quad (1)$$

Здесь  $n$  — концентрация активного центра;  $\varphi$  — фактор, разветвления;  $\omega_0$  — скорость спонтанного зарождения цепей;  $k$  — константа скорости реакции

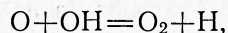


где  $N$  — активный центр.

В ряде случаев [2, 3] систему кинетических уравнений, описывающих разветвленно-цепной процесс, можно привести к одному уравнению типа (1) даже в том случае, когда в реакцию отрицательного взаимодействия цепей вступают активные центры различного рода



Такой реакцией является, например, стадия



играющая важную роль в процессах горения [2—4].

Решения уравнения (1) устойчивы при всех реальных значениях параметров  $\omega_0$ ,  $\varphi$  и  $k$  (имеются в виду ненулевые значения  $k$ ). Поэтому если определить воспламенение как режим реакции, при котором решения уравнений, описывающих реагирующую систему, становятся неустойчивыми, то, согласно уравнению (1), воспламенение невозможно. В связи с этим в ряде работ (например, [5, 6]) указывается, что для определения пределов воспламенения необходимо совместно рассматривать кинетическое уравнение (1) с уравнением теплового баланса реагирующей системы. При этом предел воспламенения определяется как условие, при котором седловая особая точка на фазовой плоскости  $n$ — $T$  ( $T$  — температура) переходит в точку устойчивого узла. В случае, когда механизм реакции в основном известен, такой подход оказывается полезным, например, для изучения роли саморазогрева на пределе воспламенения [7]. Вместе с тем, однако, во многих случаях разветвленно-цепной процесс в режиме прогрессирующего самоускорения может протекать в практически изотермических условиях. При этом, как правильно указывается в работах [1, 8], быстрое достижение больших

скоростей реакции, сопровождающейся свечением, воспринимается как воспламенение.

В настоящей работе приводится объяснение наличия двух различных режимов разветвленно-цепных процессов и наблюдаемых пределов самовоспламенения, основанное на анализе уравнения (1).

Рассмотрим развитие процесса на начальных его стадиях при различных начальных условиях реагирующей системы. Поскольку в данном случае нас интересуют начальные стадии реакции, то можно пренебречь расходом исходных веществ. Это означает, что величины  $\omega_0$ ,  $\varphi$  и  $k$  можно считать постоянными при данных условиях.

Рассмотрим сначала изменение скорости накопления активных центров во времени. Согласно уравнению (1),

$$\frac{d^2n}{dt^2} = (\varphi - 2kn) \frac{dn}{dt}. \quad (2)$$

Из выражения (2) видно что, в начале цепной реакции, когда величина  $n=0$ , при положительных значениях фактора

$$\frac{d^2n}{dt^2} > 0, \quad (3)$$

т. е. происходит ускоряющееся накопление активных центров. Поскольку скорость расходования исходных веществ в реакциях с активными центрами пропорциональна концентрации последних, то, согласно выражению (3), при  $\varphi > 0$  в начальных стадиях процесса происходит его прогрессирующее самоускорение. В рассматриваемых в настоящей работе разветвленно-цепных процессах это возрастающее самоускорение обычно быстро приводит к большим скоростям. В этом случае течение реакции в режиме прогрессирующего самоускорения воспринимается как воспламенение.

Кинетические кривые активных центров и кривая зависимости скорости реакции от времени на начальных стадиях процесса в этом режиме направлены вогнутостью вверх. В отличие от этого в режиме процесса, характеризуемом отрицательным значением  $\varphi$ , увеличение скорости реакции и возрастание концентраций активных центров с самого начала процесса происходит с замедлением. Как видно из уравнения (2), в этом случае с самого начала реакции

$$\frac{d^2n}{dt^2} < 0. \quad (4)$$

Очевидно, что условие перегиба на кинетической кривой  $n(t)$  определяется выражением

$$\frac{d^2n}{dt^2} = 0.$$

Из уравнения (2) видно, что в области реальных значений  $k$  и  $n$  величина  $d^2n/dt^2$  может быть положительной только при  $\varphi > 0$ , т. е. режим прогрессирующего самоускорения имеет место только при положительных  $\varphi$ . Минимальное значение  $\varphi$ , соответствующее неотрицательной  $d^2n/dt^2$  это  $\varphi=0$ . При этом  $\varphi$  точка перегиба на кривой  $n(t)$  соответствует началу реакции. Таким образом, нулевым значением  $\varphi$  разделяются два режима реакции. При положительных  $\varphi$  происходит прогрессирующее самоускорение процесса и ускоряющееся накопление активных центров в начальных стадиях реакции. При отрицательных  $\varphi$  с самого начала реакции накопление активных центров и начальный рост скорости происходят с замедлением.

Рассмотрим зависимость максимальных концентраций активных центров и максимальной скорости цепной реакции от величины  $\varphi$ . Приравняв правую часть уравнения (1) нулю и решив его относительно  $n$ , получаем максимальную концентрацию активных центров

$$n_m = \frac{\varphi}{2k} + \sqrt{\frac{\varphi^2}{4k^2} + \frac{w_0}{k}}, \quad (5)$$

где индекс  $m$  показывает, что при  $\frac{dn}{dt} = 0$   $n$  максимальна. Для удобства введем обозначения

$$\frac{\varphi}{2k} = x; \quad \frac{w_0}{k} = a,$$

тогда выражение (5) переписется в виде

$$n_m = x + \sqrt{a + x^2}. \quad (5a)$$

Мерой зависимости  $n_m$  от  $x$  является, очевидно, величина

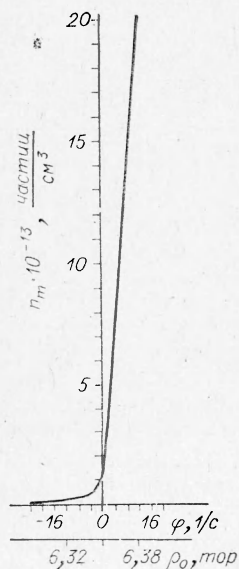
$$\frac{dn_m}{dx} = 1 + \frac{x}{(a + x^2)^{1/2}}. \quad (6)$$

При росте  $x$  (и значит  $\varphi$ ) от  $-\infty$  до  $+\infty$   $dn_m/dx$  меняется от 0 до 2. Изменение этой зависимости с  $x$  характеризуется величиной

$$-\frac{d}{dx} \left( \frac{dn_m}{dx} \right) = \frac{d^2 n_m}{dx^2} = \frac{a}{(a + x^2)^{3/2}}. \quad (7)$$

Из этого выражения видно, что  $d^2 n_m/dx^2$  максимальна при  $x=0$ , т. е. наиболее резкая зависимость  $n_m$  от  $x$  происходит при  $x=0$  и значит при  $\varphi=0$ , согласно принятому обозначению.

График зависимости  $n_m$  от  $\varphi$ , построенный по выражению (5), приведен на рисунке. Использованные при построении этого графика значения  $w_0$  и  $k$  соответствуют реальным условиям протекания модельного разветвленно-цепного процесса — окисления водорода в диффузионной области обрыва цепей вблизи первого предела воспламенения ( $p_1 = 6,35$  мм рт. ст.,  $w_0 = 8 \cdot 10^{12}$  мол/(см<sup>3</sup>·с),  $k = 6 \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/(с·мол), диаметр сосуда 5,4 см) при 923 К. В этих условиях изменение  $\varphi$  от  $-12$  до  $+12$  1/с равносильно изменению начального давления смеси на 1%.



Таким образом, при переходе от отрицательных значений к положительным в точке  $\varphi=0$  происходит переход процесса в режим прогрессирующего автоускорения. Вместе с тем при этом значении  $\varphi$  наиболее резко усиливается зависимость максимальных концентраций активных центров и значит максимальной скорости реакции от  $\varphi$  при каждом данных  $w_0$  и  $k$ . Согласно сказанному выше, при росте  $\varphi$ , начиная с нулевого значения, резко увеличивается величина  $n_m$  и максимальная скорость реакции.

Поскольку фактор  $\varphi$  зависит от условий реакции (давление, температура и т. п.), то резкое изменение характеристик процесса в узком интервале значений  $\varphi$  равносильно резкому изменению указанных характеристик в узком интервале условий протекания реакции.

Таким образом, уравнение (1), учитывающее отрицательное взаимодействие цепей, позволяет различать два качественно различных режима разветвленно-цепных процессов:

1) режим прогрессирующего самоускорения реакции, при котором могут быть достигнуты большие скорости и большие концентрации активных центров;

2) режим, при котором увеличение скорости и концентраций активных центров с самого начала протекает с замедлением, причем максимальные значения этих величин обычно значительно меньше, чем в режиме прогрессирующего самоускорения.

Переход от одного режима в другой определяется условием  $\varphi=0$ . Кроме того, при нулевом значении  $\varphi$  претерпевает наибольшее изменение характер зависимости  $n_m$  от  $\varphi$  при данных  $\omega_0$  и  $k$ . Как видно из выражений (7) и (8), резкость перехода от одного режима в другой определяется этими параметрами.

Автор выражает глубокую благодарность Б. В. Новожилову за обсуждение работы.

*Поступила в редакцию  
30/IV 1974*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 456.
2. В. В. Азатян, Н. Н. Семенов. Тезисы докл. на III Всесоюзном симпозиуме по горению и взрыву. Ленинград, 1971, с. 258.
3. В. В. Азатян, Н. Н. Семенов. Кинетика и катализ, 1972, **13**, 17.
4. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов. II Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Ереван, 1969.
5. В. Ф. Гау, С. Н. Янг. J. Phys. Chem., 1965, **69**, 274.
6. В. Ф. Гау, С. Н. Янг. 11-th Symp. Comb., 1967, p. 1099.
7. Е. А. Александров, А. И. Поройкова и др. Кинетика и катализ, 1973, **14**, 543.
8. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередачи в химической кинетике. М., Изд-во АН СССР, 1968.

УДК 622.235

#### ВЗРЫВНАЯ ПРЕССОВКА ПОРОШКОВ

*В. Бабуль, Я. Багровский, К. Бережаньский*

*(Варшава)*

Настоящая работа посвящена проблемам прессования и нанесения порошков металлов на цилиндрические поверхности с использованием энергии взрывчатого вещества. Физика этого процесса изучена недостаточно, что препятствует его более широкому применению. Из работ, посвященных обсуждаемой проблеме, следует отметить исследования [1—4]. В этих работах применялись установки, где порошок находился в цилиндрических контейнерах и подвергался взрывной нагрузке со стороны слоя ВВ, находящегося вне контейнера.

Из анализа [1—4], а также на основе работ автора следует, что процесс ударного нагружения порошкообразных сред можно провести таким образом, что частицы порошка соединятся не только между собой, но и с поверхностью контейнера.