

толщин составляют соответственно 6 и 1,5 мм. Для нити того же диаметра из платины эти величины равны 3 и 0,8 мм.

Интересные результаты получены при измерении температуры термопарой, одним из термоэлектродов которой служит сама теплопроводная нить. Зафиксированы колебания температуры в газовой фазе с периодичностью, соответствующей периодичности выгорания КС в вершине конуса (рис. 4). В моменты выгорания слоев КС температура газовой фазы повышается. В период подготовки КС к выгоранию температура понижается до момента выгорания очередного слоя. Переменность температуры газовой фазы свидетельствует о переменности теплового потока, поступающего из газовой в конденсированную фазу, что в свою очередь определяет колебательный характер температуры в конденсированной фазе и скорости горения (см. рис. 4).

Таким образом, в результате экспериментального исследования показано, что колебательный режим горения проявляется и в специфических условиях горения КС, армированных теплопроводными нитями. Периодичность выгорания КС соответствует периодическому изменению теплового потока, поступающего в конденсированную фазу из газовой. Толщина слоя КС, выгорающего вдоль нити, зависит от геометрических и теплофизических характеристик теплопроводной нити.

*Ленинградский механический институт*

*Поступила в редакцию  
10/VI 1975*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Шелухин, В. Ф. Булдаков, В. П. Белов. ФГВ, 1969, 5, 1.

### НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ. ЦИЛИНДРИЧЕСКИЙ РЕАКТОР КОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ

*Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Н. И. Перегудов*

В [1] были представлены результаты теоретического исследования макрокинетических закономерностей полимеризации в периодическом реакторе без перемешивания для случая цилиндрического сосуда неограниченной длины. Учет теплообмена цилиндрического реактора с окружающей средой с торцевых поверхностей представляет интерес, поскольку подобный теплообмен может привести к существенным эффектам в развитии химической реакции. В теории теплового взрыва обычно рассматривается случай цилиндрического сосуда бесконечной длины [2—4], поэтому исследование нестационарных полей температуры в цилиндре конечной длины важно и для развития теории теплового взрыва.

Система безразмерных уравнений, описывающая существенно нестационарное протекание химической реакции в рассматриваемом реакторе в тех же предположениях, что и в работе [1], может быть записана в следующем виде:

уравнение теплового баланса

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \exp[\theta/(1+\beta\theta)] f(\eta) + 1/\delta (1/\xi \cdot \partial \theta / \partial \xi + \partial^2 \theta / \partial \xi^2 + \partial^2 \theta / \partial \zeta^2), \quad (1)$$

уравнение кинетики простой односторонней реакции

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

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

Начальные условия:

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

Граничные условия:

$$\partial\theta(1, \zeta, \tau)/\partial\xi = -Bi_1 \theta, \quad (4)$$

$$\partial\theta(\xi, L, \tau)/\partial\zeta = Bi_2 \theta, \quad (5)$$

$$\partial\theta(\xi, 0, \tau)/\partial\zeta = 0, \quad (6)$$

$$\partial\theta(0, \zeta, \tau)/\partial\xi = 0. \quad (7)$$

Здесь  $\zeta = z/a$ ,  $L = l/a$ ,  $Bi_1 = \alpha_1 a/\lambda$ ,  $Bi_2 = \alpha_2 a/\lambda$ , где  $z$  — осевая координата;  $l$  — полуввысота цилиндра;  $a$  — радиус цилиндра;  $\alpha_1$  — коэффициент теплообмена цилиндра с окружающей средой на боковой поверхности;  $\alpha_2$  — коэффициент теплообмена цилиндра с окружающей средой на торцевых поверхностях<sup>1</sup>.

Система уравнений (1), (2) с начальными (3) и граничными (4) — (7) условиями решалась численно с помощью ЭВМ. Основная цель исследования состояла в анализе зависимости нестационарных распределений  $\theta$  и  $\eta$ , а также времени окончания процесса  $\tau_k$  от величины параметра  $L$ .

Исследование проводилось для случая химической реакции первого порядка (т. е.  $f(\eta) = 1 - \eta$ ) и идеального теплообмена реактора с окружающей средой на боковой и торцевых поверхностях (т. е.  $Bi_1 \rightarrow \infty$  и  $Bi_2 \rightarrow \infty$ ). Исследовалась область значений параметра  $\gamma$ , представляющая особый интерес для полимеризационных процессов ( $0,2 \leq \gamma \leq 1$ ). Величина параметра варьировалась от 0,1 до 10. Вследствие симметрии задачи (уравнения (6), (7)) рассматривалось протекание процесса при  $0 \leq \xi \leq 1$  и  $0 \leq \zeta \leq L$ .

Наибольший интерес представляет исследование режимов с  $\theta_0 < 0$  (начальная температура реакционной среды меньше температуры окружающей среды), при которых наблюдается возникновение перемещающейся волны разогрева [1, 4].

Когда  $\theta_0 + \gamma^{-1} > 0$ , то при всех значениях параметра  $\delta$  имеются стадии прогрева и разогрева (рис 1). Если же  $\theta_0 + \gamma^{-1} < 0$ , то при значениях параметра  $\delta$ , превышающих некоторую величину  $\delta_1$ , реакция заканчивается прежде, чем внутренние слои сосуда прогреваются до температуры окружающей среды и, следовательно, стадия разогрева отсутствует. Величина  $\delta_1$  падает с увеличением  $L$ .

Как видно из рис. 1, величина максимального разогрева  $\theta_m$  при сравнительно небольших  $\delta$  в случае цилиндра конечной длины меньше, чем

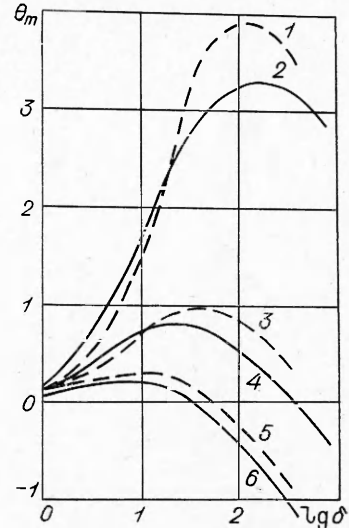


Рис. 1. Зависимость  $\theta_m$  ( $\lg \delta$ ) при  $\theta = -3,5$ .

1 —  $\gamma = 0,22$ ,  $L = 1$ ; 2 —  $\gamma = 0,22$ ,  $L \rightarrow \infty$ ;  
3 —  $\gamma = 0,44$ ,  $L = 1$ ; 4 —  $\gamma = 0,44$ ,  $L \rightarrow \infty$ ;  
5 —  $\gamma = 0,88$ ,  $L = 1$ ; 6 —  $\gamma = 0,88$ ,  $L \rightarrow \infty$ .

<sup>1</sup> Остальные переменные и параметры те же, что и в работе [1].

Сопоставление характеристик процесса полимеризации в реакторах конечной и неограниченной длины

$\delta$	$\gamma$	$L$	$\frac{\theta_m(L)}{\theta_m(\infty)}$	$h_m$	$\tau_k(L)$	$\frac{\tau_k(\infty) - \tau_k(L)}{k_k(\infty)}, \%$
30	0,88	1	—	0,825	9,18	10,4
		2	—	0,831	10,11	1,4
		5	—	0,832	10,19	0,6
		10	—	0,832	10,21	0,4
100	0,88	0,5	—	0,882	12,48	36,3
		1	—	0,905	17,26	11,9
		2	—	0,906	19,05	2,8
		5	—	0,906	19,09	2,6
10	—	0,906	19,12	2,4		
400	0,88	1	—	—	40,93	7,6
400	0,44	1	—	—	35,18	8,9
30	0,44	0,1	0,31	0,098	—	—
		0,2	0,45	0,243	—	—
		0,5	1,00	0,567	—	—
		1	1,16	0,691	—	—
		2	1,06	0,701	—	—
		10	1,01	0,701	—	—
100	0,22	0,2	0,53	0,305	—	—
		1	1,21	0,756	—	—
		5	1,06	0,766	—	—
		10	1,05	0,772	—	—

при  $L \rightarrow \infty$ . Это связано с более интенсивным отводом тепла в стадии разогрева от цилиндров конечной длины по сравнению с бесконечно длинным цилиндром. При больших значениях  $\delta$  наблюдается обратная картина: увеличение поверхности теплообмена вызывает значительно большей приток тепла в стадии разогрева. Зависимость  $\theta_m(L)/\theta_m(\infty)$  от  $L$  проходит через максимум при  $L \approx 1$  (см. таблицу), так как в этом случае отношение площади поверхности к объему у цилиндра пример-

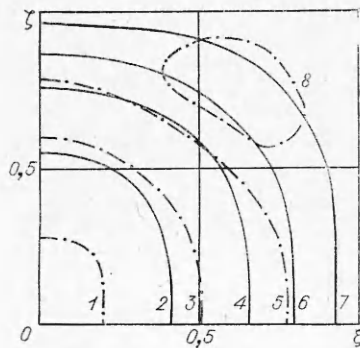


Рис. 2. Распределения  $\theta(\xi, \zeta)$  и  $\eta(\xi, \zeta)$  при  $\gamma=0,22$ ,  $\theta_0=-3,5$ ,  $L=1$  и  $\tau=7,11$ .  
 1 —  $\theta=-2$ ; 2 —  $\eta=0,1$ ; 3 —  $\theta=-1$ ; 4 —  $\eta=0,3$ ; 5 —  $\theta=0$ ; 6 —  $\eta=0,5$ ; 7 —  $\eta=0,7$ .  
 8 —  $\theta=0,5$ .

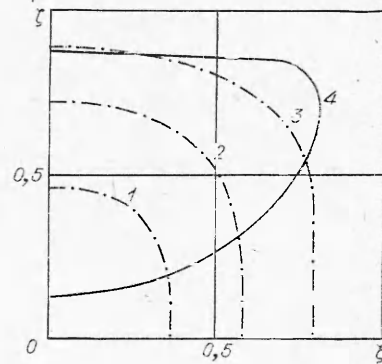


Рис. 3. Распределения  $\theta(\xi, \zeta)$  и  $\eta(\xi, \zeta)$  при  $\gamma=0,22$ ,  $\theta_0=-3,5$ ,  $L=1$  и  $\tau=11,56$ .  
 1 —  $\theta=3$ ; 2 —  $\theta=2$ ; 3 —  $\theta=1$ ; 4 —  $\eta=0,95$ .

но такое же, как и у сферы. При образовании перемещающейся тепловой волны разогрев в центре сферы, очевидно, должен быть больше, чем в центре бесконечного цилиндра, вследствие большей асимметрии тепловых потоков из зоны максимума температуры к центру и внешней поверхности у сферы по сравнению с цилиндром [1] (коэффициент формы сферы равен 2, а цилиндра 1). Таким образом, разогревы в цилиндрических реакторах конечной длины могут достигать больших значений, чем разогревы в случае бесконечного цилиндра, причем отношение  $\theta_m(L)/\theta_m(\infty)$  увеличивается по мере уменьшения  $\gamma$  (см. таблицу).

Место установления максимума разогрева  $\theta_m$  зависит от величины  $L$ . Волна разогрева возникает во внешних слоях реакционного объема. Образование максимума разогрева вблизи внешней поверхности реактора связано с интенсивным выделением тепла за счет химической реакции в ранее всего прогреваемых внешних слоях. При  $L < 1$  тепловая волна образуется в плоскости  $\xi = 0$  и затем перемещается к центру реактора, несколько увеличиваясь по амплитуде. При больших значениях  $L$  волна возникает в плоскости  $\xi \neq 0$  и также движется к центру реактора. Если  $L \approx 1$ , то она успевает прийти до точки  $\xi = \zeta = 0$  прежде, чем завершится химическая реакция (рис. 2, 3). При  $L > 1$  волна подходит к вертикальной оси реактора в плоскости  $\xi \neq 0$ : при этом максимальный разогрев устанавливается в точке с  $\zeta \approx L - 1$  и  $\xi = 0$  (рис. 4).

Приведенные на рис. 2, 3 характерные распределения  $\eta(\xi, \zeta)$  свидетельствуют о том, что в общем случае процесс полимеризации протекает неравномерно по объему реактора, что связано с неоднородностью температурного поля. Величина максимальной степени неравномерности распределения глубины превращения  $h_{\max}$  [1] зависит от параметра  $L$  только при  $L < 1$  (см. таблицу).

Времена завершения химической реакции  $\tau_h$  в случае цилиндров конечной длины заметно отличается от значений  $\tau_h$  для неограниченного цилиндра только при малых значениях  $L$ . При  $L \geq 2$  различие составляет менее 3%.

В заключение авторы выражают свою признательность А. Г. Мержанову за ценные советы при обсуждении результатов работы.

Отделение ИХФ АН СССР,  
Черноголовка

Поступила в редакцию  
22/X 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов. ФГВ, 1976, 12, 3.
2. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская и др. ПМТФ, 1964, 3, 118.
3. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов, В. Т. Гонтковская. ФГВ, 1966, 2, 4, 18.
4. В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 3, 429; 1966, 5, 823.

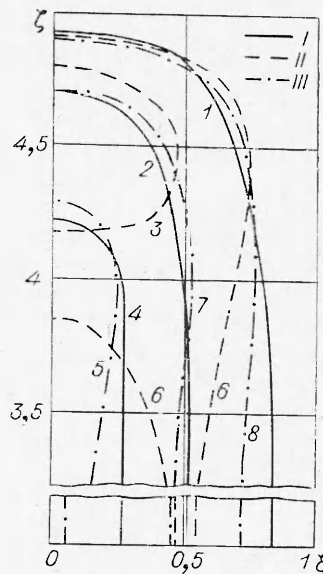


Рис. 4. Распределения  $\theta(\xi, \zeta)$  при  $\gamma = 0,22$ ,  $\theta_0 = -3,5$  и  $L = 5$ .  $\tau$  равно: I - 7,11; II - 11,38; III - 12,80.  $\theta$  равно: I - 0, 2 - -1, 3 - 2, 4 - -2, 5 - 3, 6 - 1, 7 - 2, 8 - 1.