

К НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОвого САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

С. А. Каганов

(Саратов)

Явлению теплового взрыва посвящены многочисленные исследования [1-7] и др. Эти работы в основном посвящены изучению стационарной теории теплового взрыва: основная задача состоит в определении критического значения параметра¹. По существу стационарная теория дает оценку параметров взрыва, если заранее известно, что взрыв может произойти. Однако стационарная теория не может учесть влияния весьма важных факторов, связанных с учетом развития процесса во времени. Это может сделать только нестационарная теория.

Нестационарная задача впервые рассматривалась О. Тодесом [4] (см. также [2]). В этой теории температура во всех точках реакционного сосуда предполагалась одинаковой и рассматривался только один вид зависимости (экспоненциальный) скорости реакции от температуры.

Ниже строится нестационарная теория теплового взрыва, причем, так же как и в [6], рассматриваются функции $\varphi(T)$ (характеризующие скорость реакции) весьма общего вида (см. по этому поводу [5]) и учитывается пространственное распределение температуры в реакционном сосуде. Далее, исходя из первой части работы, указывается, каким образом можно учесть изменение концентрации реагирующего вещества по ходу реакции, и делаются некоторые качественные заключения относительно параметров, характеризующих взрывчатые вещества. Точная оценка этих параметров может быть получена численным интегрированием соответствующего уравнения для конкретной зависимости $\varphi(T)$.

Точная теория химической реакции, происходящей с выделением тепла, должна учитывать как изменение температуры $T(x, t)$ в пространстве и времени, так и изменение концентрации $n(x, t)$. При этом $x = \{x_1, x_2, x_3\}$. Для определения T и n имеем систему

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_1^2 \Delta T + \varphi_1(n, T), \quad \frac{\partial n}{\partial t} = a_2^2 \Delta n + \varphi_2(n, T) \quad (1)$$

с соответствующими граничными и начальными условиями. Здесь $\varphi_1(n, T)$ — функция, характеризующая выделение тепла; $\varphi_2(n, T)$ — поглощение (выделение) вещества; $\varphi_2(n, T) \leq 0$, если концентрация убывает, и $\varphi_2(n, T) > 0$ — если возрастает (как, например, в случае цепной реакции).

Система (1) весьма трудна для исследования. Упрощая задачу, будем считать концентрацию постоянной $\varphi_1(n, T) = \lambda \varphi(T)$; здесь λ — постоянная, характеризующая тепловыделение [3]. Итак, рассматривается задача

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \Delta T + \lambda \varphi(T) \quad T|_{t=0} = 0, \quad T|_{\Gamma} = 0 \quad (2)$$

Здесь Γ — поверхность, ограничивающая сосуд, занимающий область G . Функция $\varphi(T) > 0$ и возрастает в $[0, +\infty)$. Отметим, что если считать $\varphi_2(n, T) = \lambda^* \varphi^*(n)$, то уравнение (1) для n может быть исследовано подобным же образом. Таким образом, задача (2), где вместо T следует рассматривать n , описывает развитие во времени цепной реакции с одним размножающимся веществом.

¹ Отметим, что в [8] впервые для произвольной функции $\varphi(T)$ было исследовано уравнение, мало отличающееся от уравнения стационарной теории теплового взрыва. В этой работе получены условия существования критического значения параметра задачи и даны соответствующие оценки.

A priori можно представить себе три возможности развития реакции во времени.

А. Температура в каждый момент времени в каждой точке пространства конечна и ограничена при $t \rightarrow \infty$.

Б. Температура в каждый момент в каждой точке конечна, но неограниченно возрастает при $t \rightarrow \infty$.

В. Существует значение $t = t_\infty$, что при $t \rightarrow t_\infty$ температура неограниченно возрастает в некоторой части сосуда.

Очевидно, реакция типа В соответствует взрыву. Характер реакции типа В рассматривается особо. Отметим, пока, что стационарная теория не различает реакции типа Б и В.

Рассмотрим вместо (2) интегральное уравнение

$$T(x, t) = \lambda \int_0^t dt \int_G K_G(x, \xi, t - \tau) \varphi [T(\xi, \tau)] d\xi \quad (3)$$

Здесь $K_G(x, \xi, t)$ — функция Грина для области G [9]. Построим последовательность функций

$$T_k(x, t) = \lambda \int_0^t d\tau \int_G K_G(x, \xi, t - \tau) \varphi [T_{k-1}(\xi, \tau)] d\xi \quad (4)$$

$(T_0 = 0, k = 0, 1, 2, \dots)$

Легко показать, что если (3) имеет решения, то последовательность (4) сходится при $k \rightarrow \infty$, и обратно. Применяя обычный метод последовательных приближений, нетрудно показать, что если область G достаточно мала или мало λ , то (3) имеет решение, ограниченное во всем интервале изменения времени. Это означает, что в сосудах малого диаметра, а также при малых значениях λ реакция протекает по типу А, т. е. в этих случаях взрыв не происходит. Учет убывания концентрации только усиливает это утверждение. Этот результат известен и по стационарной теории.

Рассмотрим теперь области (сосуды) достаточно большего размера или большие значения λ . Нетрудно показать, что для любого, как угодно большого M можно выбрать области G и $G' \subset G$ настолько большие (или настолько большое значение λ) и значение $t = t_1$, что будут выполняться неравенства

$$\lambda \int_0^t d\tau \int_{G'} K_G(x, \xi, t - \tau) \varphi(0) d\xi > M \quad (x \in G', t > t_1) \quad (5)$$

$$\lambda \int_{G'} K_G(x, \xi, \tau) d\xi > \alpha, \quad t_1 \alpha > M \quad (x \in G', \tau < t_1) \quad (6)$$

При фиксированных G и G' можно добиться выполнения этих неравенств достаточным увеличением λ . Для случая больших областей эти неравенства могут быть доказаны, учитывая, что задача с большой областью и фиксированным λ может быть изменением масштаба (заменой переменного вида $y = x/l$) сведена к задаче с некоторой фиксированной областью и большим λ (легко заметить, что λ растет как l^2). Если выполнение неравенства (5), (6) обеспечивается за счет большого λ , то значение t_1 можно сделать весьма малым.

Имеем теперь

$$T_1(x, t) = \lambda \int_0^t dt \int_G K_G(x, \xi, \tau) \varphi(0) d\xi > \lambda \int_0^t d\tau \int_{G'} K_G(x, \xi, \tau) \varphi(0) d\xi > M \quad (x \in G', t > t_1) \quad (7)$$

Положим $t_2 = t_1 [1 + 1/\varphi(2)]$, тогда для $t > t_2$, $x \in G'$

$$\begin{aligned} T_2(x, t) &= \lambda \int_0^t d\tau \int_G K_G(x, \xi, t-\tau) \varphi [T_1(\xi, \tau)] d\xi > \\ &> \lambda \int_{t_1}^t d\tau \int_{G'} K_G(x, \xi, \tau) \varphi(M) d\xi > \varphi(M) \lambda \int_0^{t-t_1} d\tau \int_{G'} K_G(x, \xi, \tau) d\xi > \\ &> \varphi(M) \frac{\alpha t_1}{\varphi(2)} > \frac{M\varphi(M)}{\varphi(2)} \end{aligned} \quad (8)$$

Если предположить, что $\varphi(M)/\varphi(2) > M$, то из (8) вытекает

$$T(x, t) > M^2 \quad (x \in G', t > t_2)$$

Положим

$$t_3 = t_2 + \frac{t_1}{\varphi(3)} = t_1 \left[1 + \frac{1}{\varphi(2)} + \frac{1}{\varphi(3)} \right]$$

Рассуждая аналогично и предполагая $\varphi(M^2)/\varphi(3) > M^2$, получаем

$$T_3(x, t) > M^3 \quad (x \in G', t > t_3) \quad \text{и т. д.}$$

Полагая

$$t_n = t_1 \left[1 + \frac{1}{\varphi(2)} + \frac{1}{\varphi(3)} + \dots + \frac{1}{\varphi(n)} \right]$$

имеем

$$T_n(x, t) > M^n \quad (x \in G', t > t_n) \quad \text{при } \varphi(M^{n-1})/\varphi(n) > M^{n-1}$$

Предположим, что интеграл $J = \int_1^\infty dT/\varphi(T)$ сходится, тогда ряд

$$1 + \frac{1}{\varphi(2)} + \frac{1}{\varphi(3)} + \dots + \frac{1}{\varphi(n)} + \dots$$

сходится. Положим

$$t_\infty^* = t_1 \left[1 + \frac{1}{\varphi(2)} + \frac{1}{\varphi(3)} + \dots + \frac{1}{\varphi(n)} + \dots \right] \quad (9)$$

Нетрудно показать теперь, взяв $M > 1$, что $T_n(x, t) \rightarrow \infty$ при $n \rightarrow \infty$, $t \rightarrow t_\infty^*$ и $x \in G'$. Это означает, что существует такое значение $t = t_\infty$, что решение уравнения (4) $T(x, t) \rightarrow \infty$ при $t \rightarrow t_\infty$, $x \in G'$. Таким образом, при условиях

$$J < \infty, \quad \frac{\varphi(M^{n-1})}{\varphi(n)} > M^{n-1} \quad (10)$$

последнее для всех n (или начиная с некоторого n) и начиная с некоторого M , в сосуде, занимающем область G , для которого выполняются (5), (6) с указанным M , реакция будет развиваться во времени по типу В. Отметим, что условия (10) выполняются уже для функции

$$\varphi(T) \sim T^{1+\varepsilon}, \quad \varphi(T) \sim T (\ln T)^{1+\varepsilon} \quad \text{и т. д.} \quad (\varepsilon > 0).$$

Покажем теперь, что если интеграл J — расходящийся, то реакция не может развиваться по типу В.

Действительно, предполагая для простоты сосуд симметричным, получим, что максимальное значение температуры будет приниматься в центре его. В точке максимума $\Delta T < 0$, тогда из (2) имеем

$$\frac{\partial T}{\partial t} < \lambda \varphi(T), \quad \frac{dT}{\lambda \varphi(T)} < dt, \quad J_1(t) = \int_0^T \frac{dT}{\lambda \varphi(T)} < t$$

Тогда $J(T) \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow \infty$, поэтому $t \rightarrow \infty$. Таким образом, если J расходится, то для больших сосудов реакция не может протекать по типу B . Для функции $\varphi(T) \sim T$, $\varphi(T) \sim T \ln T$ и т. п. реакция не может протекать по типу B . Если $\lim T^{-1} \varphi(T) = 0$ при $T \rightarrow \infty$, то реакция в любом случае протекает по типу A . Если $\lim T^{-1} \varphi(T) > 0$ при $T \rightarrow \infty$ (в том числе, $\lim T^{-1} \varphi(T) = \infty$, $T \rightarrow \infty$) и J расходится, то для больших сосудов или больших λ — по типу B .

По стационарной теории для случая $\lim T^{-1} \varphi(T) > 0$ при $T \rightarrow \infty$ в сосудах больших размеров (или больших λ) взрыв должен происходить независимо от сходимости или расходимости интеграла J .

Указанное различие весьма существенно. Только в случае протекания процесса по типу B можно естественно ввести понятие периода индукции и периода взрыва [3,5]. Периодом индукции можно назвать промежуток времени, в течение которого происходит сравнительно медленный разогрев системы. Периодом взрыва можно назвать промежуток времени, в течение которого температура очень быстро повышается до огромных значений. За период индукции можно несколько условно выбрать величину t_n , а за период взрыва — величину

$$\theta_n = t_1 \left[\frac{1}{\varphi(n+1)} + \frac{1}{\varphi(n+2)} + \dots + \dots \right]$$

Значение числа n определяется конкретными условиями задачи.

Важно отметить, что величина периода индукции определяется величиной t_1 и быстротой роста функции $\varphi(t)$ при малых T . Как отмечалось выше, если λ велико, то t_1 , мало и период индукции мал. Если же λ невелико, то взрыв может быть обеспечен увеличением размера сосуда, но в этом случае t_1 велико, и период индукции может оказаться большим. Таким образом, при малом тепловыделении в большом сосуде может произойти взрыв с большим периодом индукции (см. [10], стр. 201). Такое развитие процесса, возможно, реально имеет место: например, развитие доброкачественной опухоли в злокачественную (концентрационная интерпретация уравнения (2)).

Величина периода взрыва определяется величиной выражения

$$\frac{1}{\varphi(n+1)} + \frac{1}{\varphi(n+2)} + \dots + \dots$$

т. е. быстротой роста функции $\varphi(T)$ при больших T .

В случае реакции, протекающей по типу B , не можем естественным образом ввести указанные периоды, характерные для процесса взрыва, что дает основание полагать, что только реакции типа B следует считать взрывными. Как отмечалось выше, стационарная теория не различает реакции типа B и B .

Ниже рассматривается изменение концентрации взрывчатого вещества n согласно уравнениям (1). Однако уже сейчас можно заметить, насколько важным при изучении взрыва является поведение функции $\varphi(T)$ при небольших и больших T . Если $\varphi(T)$ растет быстро при небольших

T , то вещество может прореагировать полностью в периоде индукции. Если $\varphi(T)$ растет не слишком быстро при больших T , то не будет резкого повышения температуры за очень малый период времени, характерного для взрыва.

Как отмечалось выше, изучение цепного взрыва связано с исследованием задачи вида (2), причем искомой функцией является концентрация. При этом обычно рассматривается случай, когда $\varphi(n)$ является линейной функцией [11,12] и др. Одной из основных задач является нахождение критического размера реактора. Соответствующий результат может быть сформулирован следующим образом: при размерах реактора выше критического реакция развивается во времени по закону $\exp(kt)$ ($k > 0$), т. е. по типу B . Тем самым линейная теория не позволяет ввести понятие периода индукции и периода взрыва, обязанных характеризовать взрывной характер процесса. Естественно предположить, что при изучении цепного взрыва (нейтронного) функцию $\varphi(n)$ следует считать удовлетворяющей условиям (10), и применить вышеизложенные результаты. Конкретный вид функции $\varphi(n)$ определяется характером процесса.

Попробуем теперь учесть влияние изменения концентрации по ходу реакции. Для этого рассмотрим систему (1) пренебрегая диффузией (можно предполагать, что если концентрация убывает, то диффузия несущественна).

В этих предположениях, считая реакцию имеющей первый порядок, получим

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \Delta T + \lambda n \varphi(T), \quad \frac{\partial n}{\partial t} = -v \varphi(T) n \quad (11)$$

$$T|_{t=0} = 0, \quad T|_{\Gamma} = 0, \quad n|_{t=0} = n_0$$

Из второго уравнения имеем

$$n = n_0 \exp\left(-v \int_0^t \varphi(T) dt\right)$$

и, подставляя в первое,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \Delta T + \lambda n_0 \left[\exp\left(-v \int_0^t \varphi(T) dt\right) \varphi(T) \right] \quad (12)$$

$$T|_{\Gamma} = 0, \quad T|_{t=0} = 0$$

Эту задачу можно решать численно.

Не занимаясь подробным исследованием (12), установим на «физическом» уровне строгости некоторые свойства ее решений, используя результаты, полученные выше. В качестве первого шага по пути приближения теории к реальному процессу взрыва предположим, что во втором уравнении системы значение $\varphi(T)$ постоянно и равно $\varphi(0)$; тогда $n = n_0 \exp(-v \varphi(0) t)$; подставляем значение n в первое уравнение (11)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \Delta T + \lambda n_0 \exp(-v \varphi(0) t) \varphi(T)$$

$$T|_{t=0} = 0, \quad T|_{\Gamma} = 0$$

Отсюда следует, что при малых начальных концентрациях взрыв не произойдет. Взрыв также не произойдет, если v велико. Если же концентрация достаточно велика и v мало, то в большом сосуде взрыв произойдет, так как произведение $\lambda n_0 \exp(-v \varphi(0) t)$ до определенного момента, достаточного для сильного повышения температуры, будет велико (для этого, например, достаточно, чтобы $n_0 \exp[-v \varphi(0) t_{\infty}] \approx 1$, где t_{∞} получено из теории без учета убывания концентрации).

В другом крайнем случае можно предполагать во втором уравнении

