

ЛИТЕРАТУРА

1. Христофоров А. В., Максимов Ю. Я., Илларионов А. Л. и др. // Физика горения и методы ее исследования.— Чебоксары, 1981.
2. Вилюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.
3. De Luca L., Caveny L. H., Ohlemiller T. J. et al. AIAA J., 1976, 14, 7, 940.
4. Либрович В. Б. ПМТФ, 1963, 6, 74.

г. Томск

Поступила в редакцию 26/IX 1988

УДК 541.11

В. А. Калканов, А. А. Шавард

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ СМЕСЕЙ МОНОСИЛАН — ВОЗДУХ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ

Моносилан широко применяется в современной технологии. Смеси SiH_4 с кислородом и воздухом реагируют по разветвленно-цепному механизму и отличаются высокой воспламеняемостью. Для обеспечения безопасности эксплуатации промышленных установок необходимы как теоретические, так и экспериментальные исследования, достоверно характеризующие реакционную способность моносилана в смеси с воздухом, а также в условиях струйного истечения этого гидрида в атмосферу.

Имеющиеся в литературе данные о возможности составления (без воспламенения или взрыва), устойчивости (стабильности при хранении) и способности к воспламенению или самовоспламенению смесей $\text{SiH}_4 + \text{воздух}$ недостаточны и противоречивы. Общие сведения и некоторые рекомендации содержатся в [1—3].

Реакционную способность горючего принято характеризовать положением границ области самовоспламенения и инициированного воспламенения в координатах давление p — температура T , а также концентрационными пределами. Воспламеняемость смесей $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ можно оценить по результатам [4—7]. Наиболее подробно изучалась нижняя граница самовоспламенения [4—6]. Сопоставление данных по второму пределу выполнено в [7]. Определен богатый концентрационный предел (94 % SiH_4 в O_2) самовоспламенения, не расширяющийся при зажигании. Анализ результатов указанных работ позволяет сделать вывод о монотонном увеличении реакционной способности смесей $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ при увеличении содержания гидрида. Тот факт, что при всех соотношениях этого состава при комнатной температуре верхняя граница области самовоспламенения проходит ниже атмосферного давления, указывает на возможность образования и существования несамовоспламеняющихся смесей моносилан + воздух практически любого состава при нормальных условиях ($T = 293 \text{ K}$, $p = 760 \text{ торр}$), поскольку присутствие азота снижает воспламеняемость гидрида [1—3].

Этот вывод, однако, ставят под сомнение результаты [8], где методом напуска SiH_4 в сосуд, заполненный кислородом, разбавленным азотом, удалось составить в нормальных условиях лишь смеси, содержащие более 85 % SiH_4 . Для меньших концентраций гидрида наблюдалось воспламенение в момент смешения исходных реагентов.

Обращает на себя внимание то, что для работ, посвященных изучению окисления моносилана, характерно особое внимание авторов к процедуре составления смесей. Например, в [4] разработан способ, при котором в колбу, содержащую 5—10 торр O_2 , впускают некоторое количество SiH_4 , затем добавляют O_2 и вновь SiH_4 и т. д., рассчитывая состав

по суммам парциальных давлений компонентов. Вся процедура проводится при комнатной температуре. Аналогичным способом пользовались и в [5]. Авторы [6, 7] замораживали отмеренное количество SiH_4 жидким азотом, затем впускали в этот же сосуд газообразный окислитель и нагревали до температуры опытов.

Обе методики имеют вполне определенную физико-химическую интерпретацию и основаны на обходе области самовоспламенения таким образом, что приготовленная смесь оказывается в расчетной точке над вторым пределом самовоспламенения. Методики [4, 6] позволили изучать не только бедные горючим, но и гораздо более взрывоопасные богатые смеси (например, в [7] с практически любым содержанием гидрида).

Указанные способы представляют несомненный интерес с точки зрения исследовательской работы, однако не могут служить моделью образования взрывчатых смесей при неконтролируемых утечках моносилана из резервуаров в условиях хранения и транспортировки.

Имеются экспериментальные работы, авторы которых, используя метод напуска, изучали реакцию при струйном смешении моносилана с окислителем. Например, в [9] наблюдали самовоспламенение практически любых смесей и в том числе, находящихся вне концентрационных пределов, впуская разбавленный аргоном O_2 в сосуд, заполненный SiH_4 при пониженном давлении. Гораздо более высокая воспламеняемость моносилана, следующая из результатов [1, 8, 9] (см. также [10]) по сравнению с данными [4, 6, 7], в которых применяли специальные методики приготовления предварительно перемешанных смесей, указывает на большую взрывоопасность неконтролируемого процесса струйного смешения SiH_4 с O_2 .

В [11, 12] в специфических условиях лабораторного эксперимента установлена качественная корреляция между условиями перемешивания и самовоспламенением. Однако экстраполировать данные [11, 12] к нормальным условиям и реальному истечению гидрида в воздух, например при нарушении герметичности резервуара, не представляется возможным. В рассмотренном литературном материале отсутствует физико-химическая модель самовоспламенения при истечении гидрида в кислородсодержащую среду. Таким образом, по имеющимся данным невозможно оценить общепринятые характеристики воспламеняемости в процессах смешения SiH_4 с воздухом при нормальных условиях и взрывоопасность смесей.

Сказанное выше предопределяет задачу настоящей работы — разработать экспериментальную методику, позволяющую моделировать в различных условиях истечение моносилана в ограниченное пространство, заполненное окислителем; определить концентрационные пределы и другие кинетические характеристики воспламеняемости заранее приготовленных смесей, а также оценить динамические характеристики горения; установить условия образования несамовоспламеняющихся смесей гидрид — воздух при нормальных условиях.

Основной узел установки — камера БН-200 ИХФ объемом 1400 см^3 , оборудованная вентилем-накателем специальной конструкции, образцовыми приборами измерения давления и разрежения и элементами коммутации. Схема установки позволяет составлять смеси газов непосредственно в объеме камеры с точным дозированием по парциальным давлениям компонентов и измерять статическое давление до и после воспламенения. На боковой стенке камеры установлен пьезоэлектрический датчик давления ЛХ-608 с термостатированным чувствительным элементом, подсоединенный через истоковый повторитель к электронно-лучевым осциллографам. Система регистрации допускает одновременное наблюдение и фотографирование динамики изменения давления в камере в ходе воспламенения и выгорания заряда при условии синхронизации разверток по инициирующему импульсу или возникновению хемилюминесценции из зоны реакции. Зажигание смесей, находящихся по начальному

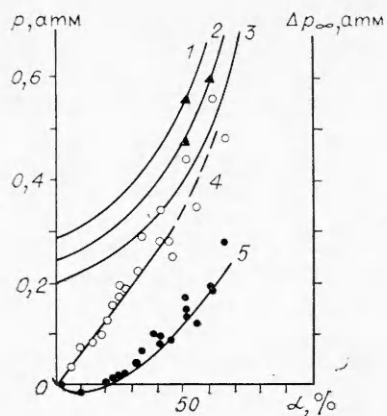


Рис. 1. Экспериментальная зависимость уменьшения абсолютного давления (Δp_{∞}) в результате конверсии реагентов (5) при начальных давлениях, соответствующих второму пределу самовоспламенения (4), от содержания гидрида в воздухе; $T = 293$ К.

1—3 — нарастание общего давления в камере для напуска SiH_4 в воздух при различных начальных давлениях последнего.

условиям вне области самовоспламенения, осуществляли пережиганием проволочки в центре камеры. Общая тепловая энергия инициирования составляла при этом 2—3 Дж при средней мощности 1—2 кВт, что примерно на два порядка больше минимальных значений, необходимых для возникновения дефлаграции в углеводородовоздушных смесях, приведенные, например, в [13]. Размер очага зажигания более чем на порядок превышал характерный для углеводородных топлив критический радиус. Надежность инициирования, обеспечиваемая приведенными параметрами, предварительно апробирована на околопредельных водородо- и метано-воздушных смесях.

Принципиальная особенность установки состоит в наличии вентиля-нагревателя со сменным капиллярным инжектором. Он позволяет регулировать не только массовую скорость подачи моносилана в камеру, но и линейную скорость течения газа на срезе капилляра, определяемую (при фиксированном массовом расходе) диаметром последнего. Процедуру подачи в камеру гидрида можно при такой конструкции детально описать математически по модели затопленной струи. Целесообразность использования именно такой конструкции определяется также и целью настоящей работы — экспериментально оценить и интерпретировать основные характеристики пожаро- и взрывобезопасности при возможном истечении моносилана в воздух в условиях применения этого гидрида в технологических процессах¹.

Экспериментальные данные для удобства обсуждения целесообразно разделить на две части. Рассмотрим результаты измерения верхнего предела самовоспламенения смесей $\text{SiH}_4 + \text{воздух}$ при комнатной температуре, представленные на рис. 1. Исходные смеси в этих опытах составляли, ориентируясь на экстраполяцию экспериментальных данных [4, 6, 7] и обходя полуостров самовоспламенения слева. Относительно медленно впускали моносилан в камеру, предварительно заполненную воздухом при некотором заданном начальном давлении p_0 , до суммарного давления компонентов, соответствующего расчетному составу, который описывается функциональной зависимостью:

$$P_{\Sigma} = \frac{p_0}{1 - \alpha/100},$$

где α — процентное содержание SiH_4 (см. рис. 1, 1—3). Скорость напуска гидрида подбирали экспериментально по отсутствию самовоспламенения в ходе составления смеси. Время выдержки смеси в камере непосредственно перед опытом превышало время диффузионного перемешивания по известному соотношению Эйнштейна — Смолуховского. Затем медленно откачивали газ, непрерывно регистрируя давление в камере. За величину p_2 принимали давление, при котором возникало самовоспламенение. Для устранения возможных искажений, связанных с наличием периода самовоспламенения, после достижения снижаемым давлением

¹ Отметим, что цель работы предопределила и проведение опытов с использованием технического моносилана — концентрата, применяемого обычно в микроэлектронной промышленности, и атмосферного воздуха нормальной влажности, не подвергая указанные реагенты какой-либо очистке или сушке.

значения p_2 в специальных опытах варьировали скорость откачки и время выдержки смеси в реакторе (3—15 мин). Эти опыты показали, что периоды индукции настолько малы, что не влияют на результаты измерений p_2 . Установлено также, что вне области самовоспламенения при не слишком высоких содержаниях гидрида (до 50—60 %) сколько-нибудь заметного расходования реагентов не происходит.

При возникновении самовоспламенения откачку немедленно прекращали и регистрировали давление в камере p_∞ , соответствующее полному прекращению реакции. Величина $\Delta p_\infty = p_2 - p_\infty$ (см. рис. 1, 5) характеризует (с учетом стехиометрии брутто-процесса и начального содержания SiH_4) кинетическое направление конверсии реагентов. Видно, что при $\alpha > 17\%$ реакция протекает с увеличением числа молей, а следовательно, окисление SiH_4 сопровождается пиролизом последнего. Отметим, что аналогичный вывод, основанный на количественном химическом анализе продуктов и расчете термодинамически вероятной кинетической схемы, предложен в [7].

Полученная зависимость $p_2(\alpha)$ демонстрирует монотонное расширение области самовоспламенения со стороны p_2 при обогащении смеси моносиланом даже при околопредельном (90 % по отношению к O_2) содержании последнего. Характер зависимости хорошо согласуется с данными [4, 6], полученными, правда, при не слишком высоких α , а также с измерениями [7]. Обращает на себя внимание качественное отличие такой зависимости от известной, например, для модельного РЦП-окисления H_2 [14]. Отметим, что наблюдаемое увеличение воспламеняемости смеси при росте содержания горючего обусловлено, очевидно, участием молекул SiH_4 в акте разветвления, однако обсуждение деталей кинетического механизма выходит за рамки настоящей работы.

Экстраполяция зависимости $p_2(\alpha)$ в области богатого концентрационного предела указывает на важную особенность, присущую смесям $\text{SiH}_4 + \text{воздух}$: превышение p_2 над атмосферным давлением при комнатной температуре². Приведенные экспериментальные данные показывают в то же время существование области $p > p_2$ несамовоспламеняющихся смесей при комнатной температуре. Таким образом, получает кинетическое обоснование не только факт образования взрывоопасной среды в отдельных случаях выпуска разбавленного SiH_4 в воздух, наблюдавшийся автором [3], но и возможность составления несамовоспламеняющихся (но взрывоопасных) смесей при истечении чистого гидрида-концентрата при нормальных условиях. Указанная возможность технически реализована на экспериментальной установке в настоящей работе.

Из анализа приведенной зависимости $p_2(\alpha)$ вкуче с описанной выше процедурой смешения компонентов, основанной конструктивно на газодинамической модели затопленной струи, становится очевидной целесообразность применения капиллярного инжектора. Действительно, при истечении осесимметричной струи гидрида в затопленное пространство возникает поле скоростей и концентраций, которое в случае $\text{Re} > 10^4$, умеренных числах M и уровне исходной турбулентности не выше 3—4 % можно рассчитать по методике [15], рекомендующей простые соотношения для газодинамических параметров во всем поле течения основного участка струи. Последнее определяется осевым распределением концентрации втекающего газа

$$c_m = 9,5/x^0 \sqrt{n},$$

где $x^0 = x/r$ — приведенная к радиусу капилляра осевая координата; $n = \rho_2/\rho_1$ — отношение плотностей газа в затопленном пространстве и вытекающего из капилляра. Поскольку в рассматриваемом течении c_m изменяется от 1 на среде капилляра до нуля при достаточно больших x^0 , локально существует объем, состав газа в котором при условии $p < p_2$

² Последнее подтверждается также установленным в работе фактом зависимости наличия или отсутствия самовоспламенения от газодинамических параметров истечения гидрида в воздух при нормальных условиях.

принадлежит к области самовоспламенения и, следовательно, способен самовоспламеняться.

Следует, однако, учесть, что неперенным атрибутом самовоспламенения в РЦП (иначе — необходимым условием последнего) является наличие периода индукции. Это позволяет сформулировать условие невоспламенения для рассматриваемого течения и, следовательно, для предлагаемой методики составления смесей: скорость истечения гидрида на срезе инжектора и параметры молекулярно-турбулентного перемешивания должны быть такими, чтобы соблюдалось условие

$$\tau < \tau_{и}, \quad (1)$$

где τ — характерное время нахождения молекул в локальном объеме, способном по начальным условиям и составу газовой фазы к самовоспламенению; $\tau_{и}$ — период индукции самовоспламенения при начальных условиях, соответствующих данному локальному объему.

Поскольку величины $\tau_{и}$ для системы $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ неизвестны, в настоящей работе геометрия установки и скорость инжекции, реализующие приведенное условие невоспламенения, подобраны экспериментально. Это позволяет, решая обратную задачу, оценить нижнюю границу $\tau_{и}$. Последняя при $r = 0,15$ мм и массовом расходе SiH_4 , равном 10^{-4} г/с, составляет ~ 1 мс, если считать способным к самовоспламенению локальный объем, концентрация гидрида в котором изменяется от 1 до 0,7. Характерный размер такого (принятого за способный к самовоспламенению) объема составляет ~ 14 г. Отметим, что приведенное значение $\tau_{и}$ ориентировочное, поскольку коэффициент запаса в неравенстве (1) в данной работе не оценивался.

Таким образом, как следовало ожидать, техническое соблюдение сформулированных выше положений позволило реализовать истечение гидрида в воздух в нормальных условиях без самовоспламенения. Заметим, что, поскольку в рассматриваемом течении поля c_m и линейные скорости газа u_m подобны, условия осуществления аналогичного истечения (без самовоспламенения) воздуха в затопленное гидридом пространство должны быть гораздо более жесткими. Этот вывод подтвержден в данной работе экспериментально.

Рассмотрим далее опытные данные, позволяющие оценить устойчивость и изучить воспламеняемость образующихся (вне области самовоспламенения) смесей. Рис. 2 иллюстрирует результаты измерения бедного по горючему концентрационного предела воспламеняемости смесей $\text{SiH}_4 +$ воздух при нормальных условиях в случае инициирования дефлаграции пережиганием проволоочки. Видно, что при содержании гидрида в воздухе менее 1 % смесь следует считать относительно невзрывоопасной. Действительно, развивающиеся при инициировании горения таких составов в камере избыточные давления и соответствующие температуры адиабатического сжатия превышают начальные значения не более чем на 10—15 %. В соответствии с выводами [16] следует полагать, что очаг воспламенения не развивается и заряд выгорает не полностью, т. е. смесь

при $\alpha < 1$ % в нормальных условиях не способна к дефлаграционному горению.

Зажигание смесей с $\alpha > 1$ % приводит к их воспламенению и выгоранию тем более быстрому, чем выше α (см. рис. 2, 1). Горение носит

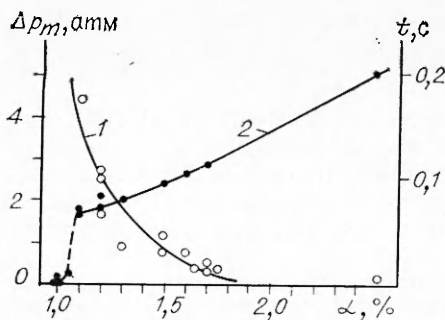


Рис. 2. Максимальные величины нарастания давления в камере (2) и время выгорания заряда (1) при зажигании бедных смесей $\text{SiH}_4 +$ воздух при нормальных условиях.

взрывной характер, сопровождается резким повышением давления и соответственно адиабатической температуры в камере. В то же время в отсутствие искусственного инициирования относительно бедные горючим смеси гидрида с воздухом при нормальных условиях и в контакте с материалами конструкций установки (медные сплавы, дюралюминий, сталь 1Х18Н9Т, полиметилметакрилат, резина вакуумная, конденсированные продукты реакции) стабильны, по крайней мере, в течение десятков минут.

При увеличении содержания SiH_4 в воздухе до величин, при которых соотношение SiH_4 и O_2 близко к стехиометрическому, смеси начинают проявлять чувствительность к внешним воздействиям, отличным от описанного выше стандартного инициирования. Например, при $\alpha = 13,8\%$ (что соответствует содержанию моносилана по отношению к кислороду воздуха $\beta = 43\%$) удавалось воспроизводимо воспламенить заряд при $p_2 = (1,5 \div 2)p_2$ поворотом вентиля, соединенного с объемом камеры трубопроводом диаметром 3 мм и длиной 0,6 м. В этих опытах, видимо, инициирование горения осуществляется механохимически или тепловым путем при взаимном перемещении с трением элементов вентиля. Дефлаграционная волна проходит затем через трубопровод в камеру и воспламеняет основной объем. Скорость дефлаграции в указанных условиях, оцененная по задержке между поворотом вентиля и воспламенением в камере, составляет 0,2—0,4 м/с. Аналогичные манипуляции с вентилем, непосредственно контактирующим с основным объемом, влекут практически мгновенное воспламенение заряда.

Феномен, квалифицированный авторами [7] как «чувствительность к удару», наблюдался для $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ при $\alpha > 70\%$. В опытах настоящей работы смеси с $\beta \geq 70\%$ ($\alpha \geq 40\%$) продемонстрировали при $p_2 > p_2$ также и склонность к самовозгоранию в отсутствие внешних воздействий. Из табл. 1 видно, что стабильность в указанном смысле тем ниже, чем выше содержание гидрида и чем менее p_2 отличается от p_2 .

Полученный результат качественно согласуется с экстраполяцией данных [4, 6] и выводами [6], хотя и сам факт увеличения взрывоопасности при приближении к богатому концентрационному пределу неожидан. Повысить стабильность и снизить воспламеняемость очень богатых смесей можно вводом в систему эффективных ингибиторов самовоспламенения, существенно снижающих величину p_2 : паров воды [7], CH_3Br [8] и др. В данной работе оценено воздействие NH_3 и C_3H_6 (табл. 2). Следует, однако, учитывать, что в описанной выше модели смесеобразо-

Таблица 1
Результаты измерения p_2 для богатых смесей $\text{SiH}_4 + \text{воздух}$

Номер опыта	P , атм	α , %	β , %	p_2 , атм	Время хранения, мин	Самовоспламенение при хранении
1	0,32	25	61	0,49	3	—
2	0,36	33	70	0,29	4	—
3	0,40	40	76	0,34	6	—
4	0,40	40	76	0,28	30	—
5	0,48	50	82,6	—	6	+
6	0,48	50	82,6	—	19	+
7	0,56	50	82,6	—	15	+
8	0,64	50	82,6	0,44	30	—
9	0,60	60	87,7	0,56	3	—
10	0,60	60	87,7	—	5	+
11	0,50	54	87,4	0,34	3	—
12	0,68	65	89,7	0,48	3	—

Примечание. Опыты 1—10 выполнены в камере уменьшенного объема (с дюралюминиевым вкладышем); опыты 11 и 12 — в камере полного объема, в которой ранее проводились эксперименты при участии аммиака и пропилена, следы которых трудно удаляются даже при длительной откачке при комнатной температуре.

Т а б л и ц а 2

Влияние ингибиторов самовоспламенения на величину p_2 смесей
SiH₄ + воздух

Ингибитор	α , %	p_2^* , атм	γ^{**} , %	p_2 , атм
C ₃ H ₆	23,0	0,16	16,7	—
	28,6	0,205	7,0	0,12
	37,5	0,27	4,8	0,18
NH ₃	16,7	0,115	50	—
	28,6	0,20	20	0,009
	37,5	0,265	14,3	0,144

* p_2 — давление самовоспламенения в отсутствие, p_2' — при наличии ингибитора.

** γ — относительное содержание ингибитора в горючем.

вания при наличии ингибитора в струе гидрида или в затопленном пространстве условие (1) принимает вид

$$\tau < \tau_{и} + \tau_{з},$$

где $\tau_{з}$ — время задержки самовоспламенения, определяемое содержанием и эффективностью примененного ингибитора. Диапазон условий и соответственно вероятность образования (без самовоспламенения) взрывоопасной смеси SiH₄ + воздух при этом резко расширяются.

Итак, на основании выполненного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Кинетически обоснована и экспериментально проверена методика, позволяющая составлять смеси моносилан — воздух при нормальных условиях, а также воспроизводить истечение гидрида-концентрата в кислородсодержащую среду, характерное для случаев нарушения герметичности резервуаров повышенного давления.

2. Предложена физико-химическая модель и сформулированы условия истечения гидрида в воздух в отсутствие и при наличии самовоспламенения и горения в затопленной струе. Модель, очевидно, справедлива также и для других горючих газов, самовоспламеняющихся и реагирующих в определенных условиях по цепному механизму.

3. Определены верхние пределы самовоспламенения (по давлению) при различных содержаниях гидрида в воздухе и бедный (по горючему) концентрационный предел воспламенения при нормальных условиях, характеризующие пожаро- и взрывоопасность смесей моносилан — воздух, образующихся в случаях истечения гидрида в условиях ограниченного объема.

Полученные результаты и основные выводы следует учитывать при организации безопасности технологий, связанных с применением моносилана или аналогичных по свойствам горючих.

ЛИТЕРАТУРА

1. Девярых Г. Г., Зорин А. Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. — М.: Наука, 1974.
2. Gas Encyclopaedia — L'Air Liquide (Division Scientifique). — Amsterdam; N. Y.: Elsevier, 1976.
3. Klockner H., Eschway M. Chem.-Ing. Tech., 1988, 60, 11.
4. Shantarovich P. S. Acta Physicochimica URSS, 1935, 2, 5.
5. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Калкаиов В. А. и др. Хим. физика, 1985, 4, 10.
6. Emeleus H. J., Stewart K. J. Chem. Soc., 1935, 2, 1182.
7. Hartman J. B., Famil-Chirina J., Ring M. A. et al. Comb. Flames, 1987, 68, 1.
8. Баратов А. Н., Вогман Л. П., Петрова Л. Д. ФГВ, 1969, 5, 4.
9. Шварцман Л. Я., Петрин А. Г., Воробьева В. Ф. ЖФХ, 1980, 54, 2.
10. Stock A. Z., Somieski C. Berichter, 1922, B55, 3961.
11. Дудоров В. В., Ретюзин В. В., Дудоров В. Я. Кинетика и катализ, 1977, 18, 5.

12. Дудоров В. В., Мартыничева Т. Г. ЖФХ, 1975, 49, 5.
13. Щетинков Е. С. Физика горения газов.— М.: Наука, 1965.
14. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности.— М.: Изд-во АН СССР, 1958.
15. Абрамович Г. Н., Крашенинников С. Ю., Секундов И. П. и др. Турбулентное смешение газовых струй.— М.: Наука, 1974.
16. Бабкин В. С., Вьюн А. В. Горение и взрыв.— М.: Наука, 1972.

п. Черноголовка

*Поступила в редакцию 7/VII 1988,
после доработки — 18/V 1989*

УДК 541.125

В. Д. Филиппов

К ТЕОРИИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В НЕГЕРМЕТИЧНЫХ СОСУДАХ

При решении задач о тепловом взрыве широко используется идея Н. Н. Семенова о том, что тепловой взрыв наступает при критических параметрах задачи, при которых стационарные решения перестают существовать. Математически критические значения параметров стационарной нелинейной задачи представляют собой предельные точки ветвления, в которых низкотемпературное устойчивое решение сливается с высокотемпературным неустойчивым. Теория Семенова о тепловом взрыве в закрытом сосуде [1] оперирует алгебраическим нелинейным уравнением, предполагающим, что теплоотвод к стенкам сосуда осуществляется по закону Ньютона. В данной работе наряду с теплоотводом в стенки учтены гидродинамические утечки тепла из-за негерметичности сосуда.

Пусть в неограниченной реакционноспособной среде находится негерметичный сосуд с плоскими горизонтальными основанием, крышкой и вертикальными боковыми стенками. В последних имеются проемы произвольной геометрии. Предполагается, что реакционноспособная среда находится при температуре ниже температуры самовоспламенения, так что все тепло, выделившееся в результате реакции, уходит на бесконечность. Сосуд играет роль аккумулятора тепла, теплообмен которого с окружающей средой может осуществляться либо посредством перетеканий, либо с помощью кондуктивного механизма через стенки сосуда.

Координату z будем отсчитывать от крышки сосуда вертикально вниз. Конфигурацию неплотностей можно характеризовать функцией $F(z)$, представляющей собой суммарную длину просветов по периметру сосуда на высоте, характеризующейся координатой z . Ясно, что с помощью функции $F(z)$ можно смоделировать негерметичность любой геометрии. Температуру T и плотность ρ смеси внутри сосуда считаем однородными по его объему. Тогда разность Δp между давлением внутри сосуда и снаружи определяется выражением

$$\Delta p(z) = \rho RT - \rho_0 RT_0 + (\rho - \rho_0)gz, \quad (1)$$

где T_0 и ρ_0 — соответственно температура и плотность внешней среды; R — газовая постоянная для данной смеси.

Координата нейтральной плоскости z^* , определяющая нулевой перепад давлений, дается, как это следует из (1), следующим выражением:

$$z^* = - \frac{R}{g} \frac{\rho T - \rho_0 T_0}{\rho - \rho_0}. \quad (2)$$

С учетом (2) соотношение (1) переписывается в виде

$$\Delta p(z) = (\rho - \rho_0)g(z - z^*). \quad (3)$$

Поскольку в сосуде смесь разогревается ($\rho < \rho_0$), то через неплотности, расположенные ниже нейтральной плоскости ($z > z^*$, $\Delta p(z) < 0$), в сосуд