При больших ω быстро растет Θ_*, и роль диссипативного фактора, равного $\omega^2 \exp(-\sigma\Theta_*) \approx \omega$ (используем (6)), падает по сравнению с уносом тепла течением ($\approx \omega\sigma^{-1} \ln \omega$). В связи с этим и наблюдается рост $\varkappa_*(\omega)$ на участке c—d. Наконец, падение $\varkappa_*(\omega)$ на участке d—e связано с быстрым увеличением химического тепловыделения, пропорционального $\exp \Theta_* \approx \omega^{1/\sigma}$. При больших B (или малых) один из максимумов, как уже отмечалось выше, вырождается.

Интересна зависимость перепада давления от расхода жидкости в критических условиях. Эта связь в рамках рассматриваемой теории выражается формулой

$$\pi_* = \omega \exp(-\sigma\Theta_*),$$

где π — безразмерный перепад давления $\left(\pi = \Delta p E / c\rho R T_0^2\right)$. При малых расходах $\Theta_* \approx 1$ и $\pi_* \sim \omega$, если B и σ достаточно велики. При больших ω $\sigma\Theta_* = \ln \omega$ и $\pi_* \to 1$. При малых B и σ $\Theta_* \approx 1 + \omega$, и зависимость π_* от ω — немонотонная [3].

Полная картина критических условий, описанных в работе, может в действительности не реализоваться, так как при достаточно больших расходах жидкости может наступить турбулентный режим течения с иным законом диссипации. Так, оценки, проведенные для жидкой дины (характеристики ее даны, например в [3]), показывают, что ω_2 может соответствовать значению $\mathrm{Re} \approx 10^3$—10^4 при разумных параметрах. Другое ограничение — неучтенное выгорание вещества и предположение о большой энергии активации.

Авторы выражают благодарность В. И. Клименко за помощь в проведении расчетов.

Поступила в редакцию 29/XII 1976,
после доработки — 15/VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Бостанджиян, А. Г. Мержанов, Н. М. Пручкина. ПМТФ, 1968, 5.
2. А. М. Столин. ФГВ, 1975, 11, 3.
3. И. Г. Дик. ФГВ, 1976, 12, 1.
4. Р. Берд, В. Стюарт, Е. Лайтфут. Явления переноса. М., «Химия», 1974.

О КРИТИЧЕСКОМ УСЛОВИИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА ПРИ ПАРАЛЛЕЛЬНОМ ПРОТЕКАНИИ РЕАКЦИЙ С СИЛЬНОРАЗЛИЧАЮЩИМИСЯ ТЕПЛОВЫМИ ЭФФЕКТАМИ

В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко

(Черноголовка)

В [1, 2] исследовались закономерности теплового взрыва при одновременном протекании параллельных реакций при условии, что все они обладают большими тепловыми эффектами и энергиями активации, т. е. могут приводить к тепловому взрыву. Однако наряду с этим большой интерес представляет рассмотрение случая, когда параллельно с основной сильноэкзотермической реакцией протекает реакция с небольшим тепловыделением, которая неспособна привести к тепловому взрыву вещества, но может существенно повлиять на закономерности развития процесса. Такие случаи могут иметь место, например, при наличии в веществе примесей или добавок, реагирующих независимо от основного вещества; возможно также участие одного вещества в двух реакциях, сильноразличающихся по тепловым эффектам.

Для определения критических условий теплового взрыва подобных систем в [3] предлагается использовать метод Адлера и Энига [4]. Этот метод, как и другие приближенные методы, применим при малом выгорании вещества за период индукции. Однако в случае реакций с малым тепловыделением это предположение является необоснованным, и, как будет показано в данной работе, применение указанного метода может привести к большим ошибкам.

Рассмотрим случай одновременного протекания двух реакций первого порядка. Систему уравнений материального и теплового баланса в предположении об отсутствии градиентов температуры и концентраций представим в виде

$$d\theta/d\tau = \exp[\theta/(1+\beta\theta)] f_1(\eta_1, \eta_2) + k_{21} Q_{21} \exp[E_{21}\theta/(1+\beta\theta)] f_2(\eta_1, \eta_2) - \theta/\varkappa,$$
$$d\eta_1/d\tau = \gamma \exp[\theta/(1+\beta\theta)] f_1(\eta_1, \eta_2),$$
$$d\eta_2/d\tau = \gamma k_{21} \exp[E_{21}\theta/(1+\beta\theta)] f_2(\eta_1, \eta_2). \qquad (1)$$

Здесь $\theta = \frac{E_1}{RT_0^2}(T - T_0)$ — безразмерная температура; $\tau = k_1(T_0)t/\gamma$ — безразмерное время; $\gamma = \frac{c}{Q_1\mu_1}\frac{RT_0^2}{E_1}$; $\beta = RT_0/E_1$; $Q_{21} = Q_2\mu_2/Q_1\mu_1$; $k_{21} = k_2(T_0)/k_1(T_0)$; $E_{21} = E_2/E_1$; $\mu_i = m_i/(m_1+m_2)$; $\varkappa = \frac{Q_1 m_1}{\alpha S} \cdot \frac{E_1}{RT_0^2} \cdot k_1(T_0)$; $k_i(T) = k_{0i}\exp(-E_i/RT)$; η_1 и η_2 — степени превращения по первой и второй реакциям; m_1 и m_2 — массы исходных веществ. Остальные обозначения общепринятые.

В качестве масштабных величин при переходе к безразмерным параметрам выбраны характеристики основной реакции, поскольку только с этой реакцией в рассматриваемом случае может быть связано явление теплового взрыва.

Если в реакциях расходуются разные исходные вещества, $f_1(\eta_1, \eta_2) = 1 - \eta_1$, $f_2(\eta_1, \eta_2) = 1 - \eta_2$. При этом слабая экзотермичность второй реакции может быть следствием как малого теплового эффекта Q_2, так и малой массы m_2. Если в обеих реакциях расходуется одно и то же вещество, $f_1(\eta_1, \eta_2) = f_2(\eta_1, \eta_2) = 1 - \eta_1 - \eta_2$, $\mu_1 = \mu_2 = 1$. Слабая экзотермичность второй реакции при этом может быть связана только с малым тепловым эффектом. В области температур, где первая реакция протекает существенно быстрее второй, критическое условие теплового взрыва определяется только ее параметрами и имеет обычный в теории теплового взрыва [5] вид

$$\varkappa = 1/e \cdot F_1(\gamma) F_2(\beta). \qquad (2)$$

На диаграмме Семенова (рис. 1) этому случаю соответствует условие касания прямой теплоотвода и кривой тепловыделения первой реакции (штриховая кривая).

В другой предельной области, где вторая реакция протекает очень быстро, теплоотводом в окружающую среду за время ее прохождения можно пренебречь, и достигаемый в результате этой реакции разогрев считать равным адиабатическому:

$$\theta_a = Q_{21}/\gamma. \qquad (3)$$

В этой области представляет интерес рассмотрение трех случаев.

1. В реакциях расходуются разные исходные вещества; адиабатический разогрев второй реакции недостаточен для возбуждения теплового взрыва основного вещества, т. е. $\theta_a < \theta_* \simeq 1 + 2\beta$ или

$$Q_{21}/\gamma < 1 + 2\beta. \qquad (4)$$

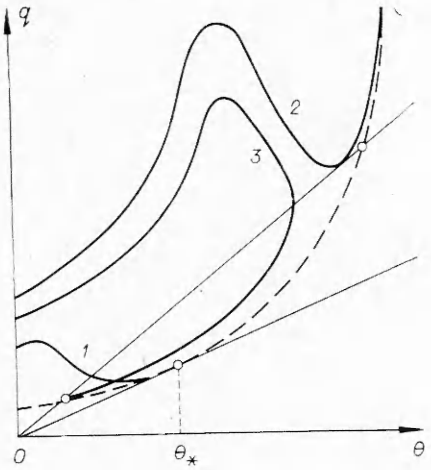

Рис. 1. Диаграмма Семенова.

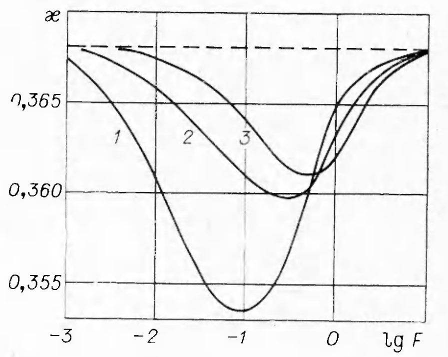

Рис. 2. Зависимость $\varkappa_{кр}$ от F; исходные вещества реакций различны; $\beta=0$, $\gamma=10^{-4}$, $\theta_e=1$.
1 — $E_{21}=3$; *2* — $E_{21}=1{,}0$; *3* — $E_{21}=0{,}3$.

Кривая суммарного тепловыделения обеих реакций в этом случае имеет вид, аналогичный кривой *1* рис. 1, т. е. она сливается с кривой тепловыделения первой реакции левее точки касания ее с прямой теплоотвода. Критическое условие теплового взрыва при этом, как и в первом предельном случае, определяется параметрами первой реакции. В переходной области между рассмотренными предельными случаями вторая реакция не успевает завершиться к моменту касания кривой тепловыделения и прямой теплоотвода и, таким образом, оказывает некоторое влияние на критическое условие. Несколько кривых зависимости критического значения параметра $\varkappa$ от величины $F=k_{21}Q_{21}$ приведены на рис. 2. Поскольку кривая суммарного тепловыделения является функцией как температуры, так и концентрации и не может быть рассчитана аналитически, критическое условие теплового взрыва в переходной области определялось численным решением системы уравнений (1).

2. В реакциях расходуются разные исходные вещества; адиабатический разогрев второй реакции достаточен для возбуждения теплового взрыва основного вещества. Критическим условием теплового взрыва в этом случае является условие слияния кривой суммарного тепловыделения с кривой тепловыделения первой реакции в точке ее второго пересечения с прямой теплоотвода. Эта прямая, естественно, проходит выше касательной, что соответствует меньшему критическому значению параметра $\varkappa$. Из равенства скоростей тепловыделения и теплоотвода при температуре θ_a следует, что критическое условие теплового взрыва в этом предельном случае имеет вид

$$\varkappa=Q_{21}/\gamma\cdot\exp\left(-1/(\beta+\gamma/Q_{21})\right). \tag{5}$$

В переходной области критическое условие определяется условием касания прямой теплоотвода и кривой суммарного тепловыделения (см. рис. 1, *2*). Если кривая проходит выше прямой, происходит тепловой взрыв, в случае пересечения (см. рис. 1, *3*) процесс протекает без взрыва. Точка пересечения определяет максимальную температуру вещества. Некоторые кривые зависимости критического значения параметра $\varkappa$ от величины F приведены на рис. 3. Левая асимптота этих зависимостей определяется выражением (2), правые — выражением (5).

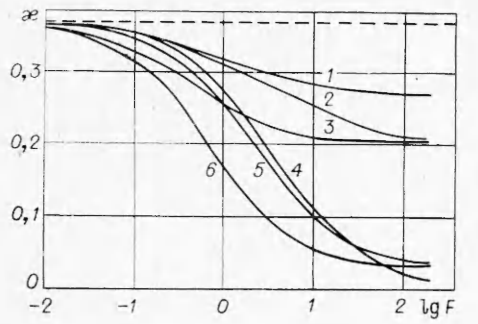

Рис. 3. Зависимость $\varkappa_{кр}$ от F; исходные вещества реакций различны; $\beta=0$, $\gamma=10^{-4}$, $\theta_а > \theta_*$.

$\theta_а$ и E_{21} соответственно: *1* — 2,0 и 1,0; *2* — 2,5 и 0,5; *3* — 2,5 и 2,0; *4* — 10 и 0,5; *5* — 5,0 и 1,0; *6* — 5,0 и 2,0.

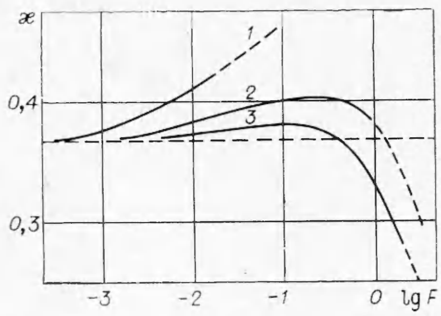

Рис. 4. Зависимость $\varkappa_{кр}$ от F; одно исходное вещество; $\beta=0$, $\gamma=10^{-4}$.

$\theta_а$ и E_{21} соответственно: *1* — 2,5 и 2,0; *2* — 5 и 1,0; *3* — 10 и 0,5.

В переходной области критическое условие определялось численно.

3. В обеих реакциях участвует одно и то же вещество. Расходование вещества в реакции с малым тепловыделением приводит к тому, что в области быстрого ее протекания явление теплового взрыва вырождается [6].

В случае, когда энергии активации одинаковы, система уравнений (1) сводится к двум уравнениям, обычно рассматриваемым в теории теплового взрыва, заменой $\eta'=\eta_1+\eta_2$, $\tau'=\tau(1+k_{21})$, $\varkappa'=\varkappa(1+F)$, $\gamma'=\gamma(1+k_{21})/(1+F)$. Критическое условие теплового взрыва, рассчитанное для данного случая по выражению (2) с учетом указанных подстановок, изображено на рис. 4, *1*. Вырождение теплового взрыва, согласно [6], происходит при $\gamma'=0{,}1\div0{,}2$ или при

$$k_{21}=(\gamma'-\gamma)/(\gamma-Q_{21}\gamma')\approx 0{,}1/(\gamma-0{,}1Q_{21})\div 0{,}2/(\gamma-0{,}2Q_{21}). \qquad (6)$$

Участок вырождения показан на рис. 4 штрихом. Кривые *3* и *1*, соответствующие $E_2/E_1=0{,}5$ и $E_2/E_1=2$, рассчитаны численно.

Из приведенных выше результатов следует, что предельные случаи, в которых критическое условие теплового взрыва определяется выражениями (2) или (5), осуществляются тогда, когда начальные скорости тепловыделения реакций отличаются более чем на два порядка. При меньшем различии скоростей процесс оказывается в переходной области, где критическое условие может быть определено по результатам численного решения уравнений (1).

Этот вывод относится ко всей области изменения тепловых эффектов второй реакции, где ее можно считать слабоэкзотермической. Адиабатические разогревы этой реакции в исследованном диапазоне изменялись от нуля до $5\div10$ характеристических величин $\left(\frac{Q_2\mu_2}{c}\leqslant(5\div10)\times\frac{RT_0^2}{E_1}\right)$. Различие энергий активации в два раза также охватывает широкий круг реакций, способных привести к тепловому взрыву.

Особенностью неизотермического протекания реакций с сильноразличающимися тепловыми эффектами является наличие области аномально высоких предвзрывных разогревов. Они достигают адиабатического разогрева второй реакции $\theta_а$ и могут в несколько раз превышать определенную Н. Н. Семеновым величину $\theta_* \approx 1$. Аномальные разогревы могут наблюдаться экспериментально в широком интервале изменения параметра $\varkappa$. Это существенно отличает их от высоких пред-

Критические значения параметра $\varkappa$;
$\beta=0,\quad \gamma=10^{-4},\quad \theta_a=2,5$

F	$E_{21}=0,5$ численное решение	$E_{21}=0,5$ приближенное решение*	$E_{21}=2$ численное решение	$E_{21}=2$ приближенное решение*
0,1	0,357	0,351	0,333	0,295
0,5	0,340	0,293	0,281	0,174
2,5	0,291	0,204	0,230	0,070
25	0,232	—	0,206	0,009

* Если расчет приближенным методом дает значение меньшее асимптотического, определяемого выражением (5), принимается асимптотическое значение. При $\Theta_a=2,5$ оно равно 0,205. Прочерк означает отсутствие решения.

взрывных разогревов в случае одной реакции [5], связанных с выгоранием вещества, которые имеют место в очень узкой области $\varkappa$ и практически не могут быть обнаружены экспериментально.

В заключение проведем сравнение результатов численного решения уравнений (1) в переходной области с результатами, полученными приближенным методом [3, 4].

Как видно из таблицы, соответствие имеет место лишь при малых F, когда вторая реакция идет медленно и практически уже не играет никакой роли. С увеличением относительного вклада второй реакции результаты расходятся, особенно при $E_2>E_1$. Приближенный метод также сужает переходную область от одного предельного случая к другому.

Причина расхождения результатов заключается в том, что в приближенном методе принята линейная зависимость между температурой и степенью превращения во второй реакции с коэффициентом пропорциональности, соответствующим состоянию при $\theta=0$, т. е.

$$\theta=(1+F)/(k_{21}\gamma)\,\eta_2. \qquad (7)$$

Однако из-за малого теплового эффекта выгорание происходит быстрее, чем следует из этого выражения, и реальные зависимости существенно отличаются от линейной. Две такие зависимости приведены на рис. 5. Точками на кривых отмечены значения переменных, при которых кривая суммарного тепловыделения подходит вплотную к прямой теплоотвода (значения параметра $\varkappa$ близки к критическим). Как видно из рисунка, эти значения не удовлетворяют уравнению (7), особенно при больших E_2. При $E_2<E_1$ с увеличением разогрева возрастает роль первой реакции, благодаря чему выгорание второго вещества замедляется, зависимость $\theta(\eta_2)$ приближается к линейной, и расхождение результатов приближенного и численного методов уменьшается.

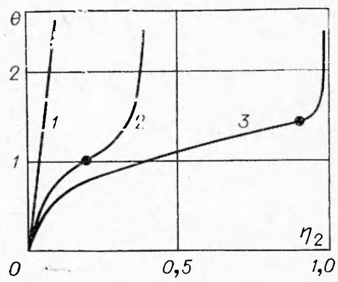

Рис. 5. Зависимость θ от η_2.
1 — расчет по выражению (7); численное решение: 2 — $E_{21}=0,5$, $\varkappa=0,36$, 3 — $E_{21}=2$, $\varkappa=0,33$.

Поступила в редакцию
18/I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. Докл. АН СССР, 1975, 224, 116.
2. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. ФГВ, 1977, 13, 1.
3. P. C. Bowes. Comb. and Flame, 1969, 5, 521.
4. J. Adler, J. W. Enig. Comb. and Flame, 1964, 8, 97.
5. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская и др. ПМТФ, 1964, 3, 118.
6. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, 180, 639.