

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В СИСТЕМАХ С СИЛЬНЫМ САМОТОРМОЖЕНИЕМ

УДК 536.46

В. Т. Гонтковская, А. В. Городецков, А. Н. Перегудов,
В. В. Барзыкин

Институт структурной макрокинетики РАН, 142432 Черногловка

Исследованы особенности самовоспламенения гетерогенных систем с логарифмическим законом взаимодействия реагирующих компонентов. Изучена физическая картина протекания процесса, получены критические условия теплового взрыва. Найдена область параметров, в которой происходит вырождение теплового взрыва.

Общая теория теплового взрыва развивалась для гомогенных систем и в некоторых случаях успешно применялась к гетерогенным. Однако существуют явления, которые лежат в основе традиционных технологических процессов и не описываются существующей теорией.

В последнее время показано, что тепловой взрыв можно использовать, например, для синтеза многих неорганических соединений [1]. Специфика систем, применяемых для синтеза, состоит в том, что они гетерогенные.

В [2] химические превращения в гетерогенных системах предложено описывать законом

$$\omega = k \exp(-E/RT) \cdot \exp(-\sigma a), \quad (1)$$

где ω — скорость реакции; σ — кинетический параметр, характеризующий торможение реакции; a — толщина нарастающего в процессе реакции твердого слоя продуктов, через который осуществляется взаимодействие компонентов; k — предэкспонент; E — энергия активации; T — температура; R — универсальная газовая постоянная.

В нестационарной теории теплового взрыва [3, 4] подробно исследовалась система уравнений

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \varphi(\eta) \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \beta \Theta}\right) + \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \zeta^2} + \frac{n}{\zeta} \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \right); \quad (2)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma \varphi(\eta) \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \beta \Theta}\right), \quad \Theta = 0, \quad \eta = 0 \quad \text{при} \quad \tau = 0; \quad (3)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=0} = 0, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1} = -\text{Bi} \Theta \quad (4)$$

для реакций нулевого, первого порядков и автокаталитических. Здесь $\Theta = E(T - T_0)/(RT_0^2)$; $\tau = Q E k t \exp(-E/RT_0)/(c \rho R T_0^2)$; $\zeta = x/r$, $\delta = Q E r^2 k \exp(-E/RT_0)/(\lambda R T_0^2)$; $\gamma = c \rho R T_0^2/(Q E)$; $\beta = RT_0/E$; $\varphi(\eta)$ — кинетическая функция; $n = 0, 1, 2$ соответственно для плоскопараллельного, цилиндрического и сферического сосудов; η — глубина превращения; $\text{Bi} = \alpha r/\lambda$; — критерий Био (случай $\text{Bi} \rightarrow \infty$ соответствует заданию на

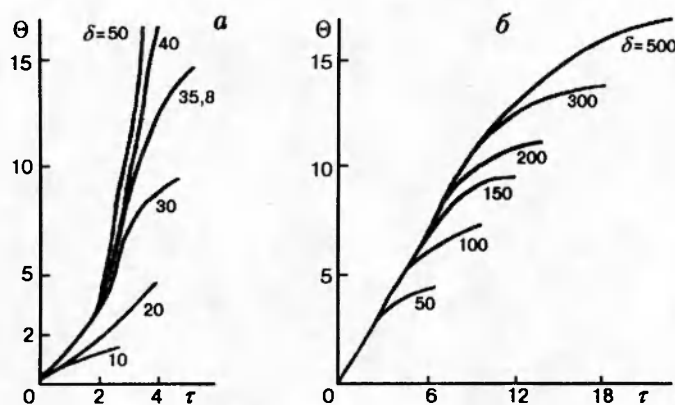


Рис. 1

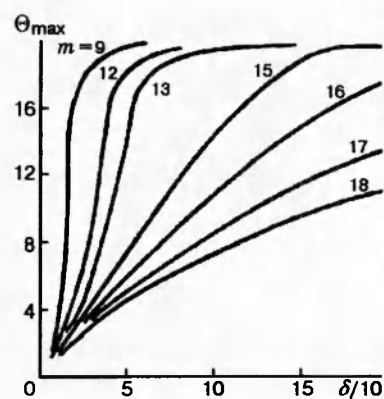


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость разогрева в центре сосуда от времени для $m = 12$ (а) и 18 (б) при различных значениях δ ($\beta = 0,001$; $\gamma = 0,05$)

Рис. 2. Максимальный разогрев в центре сосуда ($\beta = 0,001$; $\gamma = 0,05$)

поверхности постоянной температуры ($\zeta = 1$, $\Theta = 0$). Размерные переменные: $T(x, t)$ — температура в реакционном объеме; T_0 — температура окружающей среды; Q — тепловой эффект реакции; k — предэкспонент; λ — коэффициент теплопроводности; c — удельная теплоемкость; ρ — плотность; r — радиус сосуда; α — коэффициент теплоотдачи от поверхности сосуда.

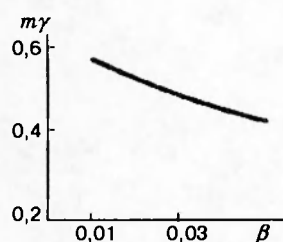
В настоящей работе исследуются особенности теплового взрыва, которые могут возникнуть вследствие торможения реакции нарастающим слоем продуктов по закону (1). Рассматривается решение системы уравнений (2)–(4) для процессов с сильным самоторможением, когда $\varphi(\eta) = \exp(-m\eta)$, $m = \sigma l$, $\eta = a/l$. Здесь l — толщина частиц, способных к взаимодействию. Предполагаем, что частицы плоские.

При проведении расчетов варьировались параметры β , γ , m , δ . Рассматривалась первая краевая задача ($Bi = \infty$). Считалось, что образец представляет собой бесконечный цилиндр, т. е. $n = 1$.

Рис. 1 наглядно демонстрирует, что для реакций с сильным самоторможением существует значение параметра $m = m'$, при котором качественная картина протекания процесса кардинально меняется. При $m < m'$ существует критическое условие (или предел самовоспламенения) — связь между параметрами системы $\delta_*(Bi, \gamma, \beta, m)$, разделяющая два режима реакции. Причем в качестве δ_* можно выбрать значение δ , соответствующее перегибу кривой $\Theta_{\max}(\delta)$ (рис. 2), как это предложено в [3]. Период индукции можно характеризовать временем достижения максимума скорости неизотермической реакции [3]. Зависимость периода индукции от δ так же, как зависимость времени достижения максимального разогрева $\tau_{\max}$ от δ , имеет максимум при $\delta = \delta_*$.

Таким образом, при $m < m'$ физическая картина развития теплового взрыва не отличается от наблюдаемой для реакций первого порядка [3]. Здесь могут быть использованы определения основных характеристик процесса, данные в [3].

При $m > m'$ не существует двух четко выраженных режимов, характеризующих тепловой взрыв (см. рис. 1, б). Можно говорить о вырождении теплового взрыва. Процесс

Рис. 3. Зависимость $(m\gamma)'$ от β

γ	Значение m'		
	$\beta = 0,01$	$\beta = 0,03$	$\beta = 0,05$
0,005	150	114	92
0,01	75	57	46
0,05	15	11,4	9,2

при любых δ протекает одинаково, только разогревы $\Theta_{\max}$ увеличиваются (следствие особенности кинетической функции $\varphi(\eta)$). Во всяком кинетическом уравнении вида (3) множитель, зависящий от температуры ($\exp(\Theta/(1 + \beta\Theta))$), оказывает ускоряющее влияние, а зависящий от глубины превращения $\varphi(\eta)$ — тормозящее. При больших m торможение настолько велико, что, несмотря на прогрессивное тепловое самоускорение реакции при больших δ , разогрев растет очень медленно при увеличении δ . С увеличением δ растет глубина превращения в момент достижения $\Theta_{\max}$. При этом $\tau_{\max}$ растет до тех пор, пока глубина превращения в момент достижения $\Theta_{\max}$ остается меньше единицы. Как только она становится равной единице, значение $\tau_{\max}$ с ростом δ убывает.

Для того чтобы определить значение $m = m'$, при котором наступает вырождение теплового взрыва, воспользуемся изменением характера зависимости $\Theta_{\max}(\delta)$ при вырождении. Линия $m = 15$ на рис. 2 соответствует значению $m = m'$. Кривые, расположенные слева от нее, рассчитаны при значениях $m < m'$ (они имеют точку перегиба при $\delta = \delta_*$), а кривые справа соответствуют $m > m'$. Поскольку тепловой взрыв при $m > m'$ вырождается, функции $\Theta_{\max}(\delta)$ выпуклые на любом участке изменения δ . В таблице показано, как меняется граница вырождения теплового взрыва m' в зависимости от β и γ . Видно, что произведение $m\gamma$ постоянно при заданном β . Следовательно, граница области вырождения теплового взрыва определяется не тремя, а двумя параметрами: β и $m\gamma$. На рис. 3 представлена зависимость $(m\gamma)'$ от β . При $m\gamma < (m\gamma)'$ наблюдается привычная картина развития теплового взрыва, при $m\gamma > (m\gamma)'$ тепловой взрыв вырождается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32584).

ЛИТЕРАТУРА

1. Barzykin V. V. // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 1993. V. 2, N 4. P. 391–405.
2. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 5. С. 1139–1142.
3. Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г., Худяев С. И. К нестационарной теории теплового взрыва // ПМТФ. 1964. № 3. С. 118–125.
4. Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г. К теории теплового взрыва самоускоряющихся реакций // Физика горения и взрыва. 1966. Т. 1, № 4. С. 18–23.

Поступила в редакцию 15/XII 1995 г.