

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ПРИ ЛИНЕЙНОМ НАГРЕВЕ

B. V. Барзыкин
(*Москва*)

Тепловой взрыв в условиях изменяющейся со временем температуры окружающей реакционный объем среды обладает рядом специфических черт по сравнению с хорошо известным в теории теплового взрыва [1, 2] случаем постоянства температуры окружающей среды и представляет интерес с различных точек зрения.

Прежде всего следует указать на методологическое значение теории динамических режимов теплового взрыва для различных термографических методов изучения кинетических и других характеристик реагирующих веществ в условиях нагрева. Знание характеристик теплового взрыва позволяет оценить границы применения этих методов по скоростям нагрева и величинам используемых навесок. Кроме того, теория динамического теплового взрыва в принципе может быть использована для определения кинетических констант по соответствующим характеристикам. При этом устраняется одна из важных методических трудностей, имеющая место при определении кинетических констант по периодам индукции. Дело в том, что в статической теории теплового взрыва время прогрева считается мгновенным, т. е. реакцией за это время, как правило, пренебрегают. Если период индукции соизмерим со временем прогрева, такое допущение может стать неправомерным. В динамическом режиме такая трудность не возникает, так как прогрев является основой развития процесса и учитывается уравнениями.

Следует отметить также важность теории динамических режимов теплового взрыва для ряда практических задач, поскольку как в технологических процессах, так и при применении различных веществ с экзотермической кинетикой разложения режимы с изменяющейся температурой окружающей среды встречаются довольно часто. Например, при проведении взрывных и прострелочных работ в глубоких скважинах требуется знать, как поведет себя взрывчатое вещество при спуске в скважину в условиях существенного нарастания температуры: как известно [3, 4], на глубинах скважин до 8 км температура может достигать 350° С, а в более глубоких скважинах — до 400° С. Преждевременный тепловой взрыв может помешать использованию взрывчатого вещества по прямому назначению.

С точки зрения теории теплового взрыва динамические режимы интересны возможностью осуществления своеобразных квазистационарных режимов, в которых положение равновесия между теплоприходом и теплоотводом смещается за счет изменения температуры. Это так называемые вынужденные, несаморегулируемые квазистационарные режимы, наличие которых позволяет проанализировать процесс приближенно.

Теория динамических режимов теплового взрыва развита в работах Мержанова, Струниной и др. [5—10].

1. Анализ решения теплофизической задачи о линейном нагреве инертного тела

Рассмотрим сначала чисто теплофизическую задачу о нагреве инертного тела простейшей геометрической формы (плоский слой, цилиндр бесконечной длины, сфера).

Пусть тело, характерный размер которого $2r$, коэффициент теплопроводности λ и коэффициент температуропроводности a , помещено в некоторую среду с температурой $T_c = T_n + \omega t$, изменяющейся во времени с постоянной скоростью ω от начального значения T_n . Теплообмен осуществляется по закону Ньютона и характеризуется коэффициентом теплоотдачи α . Решение этой задачи известно [11] и имеет следующий вид:

для бесконечного плоского слоя

$$\frac{v}{Pd} = Fo - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2}{Bi} - \xi^2 \right) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{A_m}{\mu_m^2} \cos \mu_m \xi \exp(-\mu_m^2 Fo), \quad (1.1)$$

где $A_m = \frac{2 \sin \mu_m}{\mu_m + \sin \mu_m \cos \mu_m}$; μ_m — корни уравнения $Bi \operatorname{ctg} \mu = \mu$;

для цилиндра бесконечной длины

$$\frac{v}{Pd} = Fo - \frac{1}{4} \left(1 + \frac{2}{Bi} - \xi^2 \right) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{A_m}{\mu_m^2} \cdot I_0(\mu_m \xi) \exp(-\mu_m^2 Fo), \quad (1.2)$$

где $A_m = \frac{2Bi}{(\mu_m^2 + Bi^2) I_0(\mu_m)}$; μ_m — корни уравнения $Bi I_0(\mu) = \mu I_1(\mu)$;

для шара

$$\frac{v}{Pd} = Fo - \frac{1}{6} \left(1 + \frac{2}{Bi} - \xi^2 \right) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{A_m}{\mu_m^3} \frac{\sin \mu_m \xi}{\xi} \exp(-\mu_m^2 Fo), \quad (1.3)$$

где $A_m = \frac{2(\sin \mu_m - \mu_m \cos \mu_m)}{\mu_m - \sin \mu_m \cos \mu_m}$; μ_m — корни уравнения $(Bi-1) \operatorname{tgu} \mu = \mu$.

Здесь $v = \frac{T - T_n}{T_n}$, $\xi = \frac{x}{r}$, $Pd = \frac{wr^2}{aT_n}$ (критерий Предводителева), $Fo = \frac{at}{r^2}$ (критерий Фурье), $Bi = \frac{\alpha r}{\lambda}$ (критерий Био), T — температура на расстоянии x от центра в момент времени t ; I_0 , I_1 — функции Бесселя первого рода, нулевого и первого порядка.

Анализ решения показывает, что при $Fo \rightarrow \infty$ (а практически при некотором конечном значении Fo^k) бесконечный ряд исчезает и наступает установившийся квазистационарный режим (в терминологии Кондратьева [12] — регулярный режим второго рода), характеризуемый тем, что в теле устанавливается параболический профиль температуры, не меняющийся во времени, и что температура в любой точке тела изменяется со скоростью, равной скорости нагрева. Таким образом, между некоторой произвольной точкой тела и окружающей средой устанавливается постоянный перепад (запаздывание) температуры. Из решений (1.1) — (1.3) видно, что внутренний перепад температур $\Delta T_1^k = T(0, t) - T(r, t)$, т. е. запаздывание температуры центра относительно поверхности в установившемся режиме не зависит от условий теплообмена с окружающей средой, а определяется скоростью нагрева, температуропроводностью, размерами и формой тела:

$$\Delta T_1^k = - \frac{Wr^2}{2(n+1)a}, \quad (1.4)$$

где $n = 0, 1, 2$ для плоского слоя, цилиндра и шара соответственно.

Используя для записи ΔT_1^k , отношение поверхности тела S к его объему V , получим универсальное для рассматриваемых форм выражение:

$$\Delta T_1^k = - \frac{WrV}{2aS}. \quad (1.5)$$

Аналогично для внешнего перепада $\Delta T_2^k = T(r, t) - T_c$ (запаздывание температуры поверхности относительно окружающей среды) имеем

$$\Delta T_2^k = -\frac{wr^2}{(n+1)aBi} = -\frac{wrV}{\alpha SBi} = -\frac{wcpV}{\alpha S}, \quad (1.6)$$

где c — удельная теплоемкость, ρ — плотность. Из (1.6) видно, что внешний перепад, помимо тех же факторов, от которых зависит внутренний, существенно определяется теплообменом с окружающей средой. При $Bi \rightarrow \infty$ $\Delta T_2^k \rightarrow 0$ (внешнее запаздывание отсутствует), при $Bi \rightarrow 0$ $\Delta T_2^k \rightarrow \infty$ (из-за плохого теплообмена система «не чувствует» изменений температуры в окружающей среде).

Запаздывание температуры окружающей среды (полный перепад) в квазистационарном режиме имеет следующий вид:

$$\Delta T^k = \Delta T_1^k + \Delta T_2^k = -\frac{wr^2}{2(n+1)a} \left(1 + \frac{2}{Bi}\right) = -\frac{wrV}{2aS} \left(1 + \frac{2}{Bi}\right). \quad (1.7)$$

Из (1.5) — (1.7) следует, что при $Bi=2$ внешний и внутренний перепады равны по величине. При $Bi > 2$ преобладает внутренний перепад и уже при $Bi=20$ внешний перепад составляет $\sim 10\%$ от полного. При $Bi < 2$ преобладает внешний перепад. При малых Bi общий перепад ΔT^k с хорошей точностью (при $Bi=0,2$ точность $\sim 10\%$) совпадает с ΔT_2^k .

Следует отметить, что, если в теле по каким-либо причинам распределение температур будет равномерным (например, нагрев хорошо перемешиваемой жидкости), выражение для общего перепада строго совпадает с (1.6).

Остановимся на вопросе о времени установления квазистационарного режима Fo^k . Стого математически $Fo^k = \infty$ вследствие асимптотического характера перехода к установившемуся режиму, однако для практических целей представляет интерес момент времени, при котором запаздывание температуры становится равным предельному с точностью $\sim 1-2\%$. Математически это определение времени выхода на режим заключается в сопоставлении суммы бесконечного ряда в (1.1) — (1.3) с независящим от времени членом (квазистационарным перепадом). Возможно и другое определение [13], в котором сумма ряда считается малой по сравнению с некоторой величиной, не зависящей от постоянного члена. И хотя оба определения условны, первое представляется более физичным, поскольку малость суммы ряда определяется по сравнению с характерной для процесса величиной.

Рассмотрим рис. 1, на котором путем соответствующей перестройки nomogramm [14] приведены кривые, характеризующие выход на квазистационарный режим для случая $Bi \rightarrow \infty$. По оси ординат отложено отношение перепада температур между центром и средой $\Delta T = T(0, t) - T_c$ к его квазистационарному значению. По оси абсцисс отложено безразмерное время в температурном выражении (разность между температурой среды и начальной температурой в единицах квазистационарного перепада). Нетрудно убедиться, что

$$\frac{T_c - T_{\text{н}}}{[T_c - T(0, t)]_k} = 2(n+1) Fo. \quad (1.8)$$

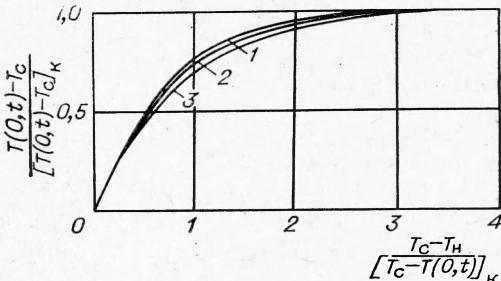


Рис. 1. Выход на квазистационарный режим линейно нагреваемого инертного тела при $Bi = \infty$.
1 — шар; 2 — бесконечный цилиндр; 3 — плоский слой.

Из рисунка видно, что по истечении отрезка времени, в конце которого $T_c - T_h$ достигнет величины, равной (по абсолютной величине) трем квазистационарным перепадам, можно считать, что с указанной выше точностью квазистационарный режим установлен. Важно отметить, что этот вывод справедлив в очень широком интервале значений критерия Био (во всяком случае при всех значениях $Bi = 0,1 \div \infty$, для которых построены номограммы [14]).

Можно было бы построить кривые, аналогичные приведенным на рис. 1 для различных Bi , однако ограничимся табл. 1, в которой дано отличие $T_c - T(0, t)$ от $[T_c - T(0, t)]_k$ по достижении $\frac{T_c - T_h}{[T_c - T(0, t)]_k} = 3$.

При произвольном Bi связь типа (1.8) выглядит следующим образом:

$$\frac{T_c - T_h}{[T_c - T(0, t)]_k} = \frac{2(n+1)Fo}{1 + \frac{2}{Bi}}. \quad (1.9)$$

Таким образом, можно записать удобную при различных оценках формулу (смысл которой ясен из (1.9), рис. 1 и табл. 1) для времени выхода

Таблица 1

Различие запаздывания температуры центра относительно температуры среды в момент времени, соответствующий $(T_c - T_h)/[T_c - T(0, t)]_k = 3$, от квазистационарного перепада

Геометрическая форма	Бесконечный плоский слой			Бесконечный цилиндр			Шар					
Bi	0,2	0,4	1	∞	0,2	3	∞	0,1	0,2	1	3	∞
$\frac{[T_c - T(0, t)]_k - [T_c - T(0, t)]}{[T_c - T(0, t)]_k}$ (в процентах)	2	1,7	1,3	1,2	1,8	1,3	1	1,8	1,4	1,2	0,8	0,7

да на квазистационарный режим:
в безразмерном виде

$$Fo^k = \frac{3}{2(n+1)} \left(1 + \frac{2}{Bi} \right), \quad (1.10)$$

в размерном виде

$$t^k = \frac{3\omega r^2}{2(n+1)a} \left(1 + \frac{2\lambda}{\alpha r} \right). \quad (1.11)$$

В режимах линейного нагрева температура окружающей среды является более наглядной (и поскольку имеется однозначная связь — эквивалентной) независимой переменной, характеризующей развитие процесса во времени, чем само время, поэтому вместо (1.10) — (1.11) запишем аналогичную формулу для температуры среды, начиная с которой можно считать режим квазистационарным:

$$T_c^k = T_h + 3[T_c - T(0, t)]_k = T_h + \frac{3\omega r^2}{2(n+1)a} \left(1 + \frac{2\lambda}{\alpha r} \right). \quad (1.12)$$

Из (1.10) — (1.12) видно, что определяются характеристики выхода на квазистационарный режим. Обращает на себя внимание тот факт, что t^k не зависит от скорости нагрева.

2. Физическая картина развития теплового взрыва при линейном нагреве

При линейном нагреве систем, способных к экзотермической реакции, возможен тепловой взрыв. Рассмотрим сначала физическую картину явления. Если нагрев ведется от низких начальных температур,

таких, при которых реакцией можно пренебречь, то начальная стадия процесса протекает так же, как и в случае инертного тела с установлением постоянного запаздывания температуры. С увеличением температуры среды появляется разогрев относительно квазистационарного профиля. Пространственно-временное развитие этого разогрева происходит по-разному в зависимости от скорости нагрева. Можно выделить три наиболее характерных области протекания процесса по скоростям.

При низких скоростях нагрева температура растет медленно, разогрев относительно «инертного» квазистационарного профиля невелик, так как тепловое ускорение реакции компенсируется ее кинетическим торможением, т. е. падением скорости реакции, обусловленным выгоранием вещества. По достижении температурой окружающей среды некоторого значения, близкого к величине критической температуры теплового взрыва в статических условиях, разогрев проходит через максимум и при дальнейшем росте t_c довольно быстро исчезает; в системе снова устанавливается квазистационарный профиль (рис. 2, а).

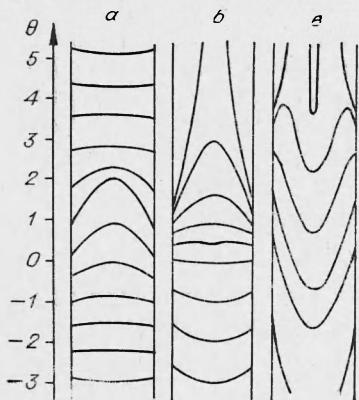


Рис. 2. Пространственно-временное распределение температур при линейном нагреве реагирующего вещества. По оси ординат — температура в безразмерных переменных $\theta = \frac{E}{RT_*^2} (T - T_*)$, где T_* — критическая статическая температура, E — энергия активации. По оси абсцисс — безразмерная координата ξ , отсчитываемая от центра. Приведены результаты численного счета для мономолекулярной реакции при $\gamma = 0,005$, $\Omega = 0,025$, 1 и 5.
а) $\omega < \omega^*$; б) $\omega^* < \omega < \omega'$; в) $\omega > \omega'$.

Иключение составляет реакция нулевого порядка, для которой (по определению) скорость реакции не зависит от глубины разложения. Она протекает со взрывом для любой скорости нагрева, отличной от нуля.

С увеличением скорости нагрева достигается некоторая критическая скорость ω^* , начиная с которой кинетический фактор оказывается неспособным сорвать взрыв. В надкритической области так же, как и в статических условиях [15], наблюдаются области самовоспламенения (теплового взрыва) и перехода от самовоспламенения к зажиганию. При самовоспламенении возникающий вблизи поверхности максимум разогрева в ходе процесса движется к центру и срыв температуры происходит в центре (рис. 2, б).

С ростом ω максимум все позже попадает в центр, и при некотором значении ω' , которое является верхним пределом области самовоспламенения, он попадает туда одновременно со взрывом. При $\omega > \omega'$ (рис. 2, в) воспламенение начинается на некотором расстоянии от центра, увеличивающимся с увеличением ω , т. е. наблюдается переход к зажиганию — процессу, при котором воспламенение происходит вблизи поверхности. Зажигание — предельный режим при $\omega \gg \omega'$.

Различие между развитием теплового взрыва в динамических и статических условиях весьма существенно. В статических условиях разграничение взрывного и невзрывного режимов происходит за счет соотношения теплоприхода с теплоотводом, а выгорание является второстепенным фактором, вносящим лишь количественные поправки в критическое условие. В динамическом режиме само существование критических условий принципиально связано с выгоранием, а теплоотвод

является второстепенным фактором, играющим некоторую роль только в конце процесса, поскольку значительную часть времени теплоотвод от системы вообще отсутствует.

В статических условиях основными характеристиками теплового взрыва некоторой системы с фиксированными параметрами являются критическая температура окружающей среды — температура, выше которой процесс завершается взрывом, и период индукции — время развития процесса, обычно отсчитываемое от момента, когда температура в веществе сравнялась с температурой окружающей среды (т. е. без учета прогрева). Для динамических условий аналогом критической температуры является критическая скорость нагрева w^* . Понятие период индукции в динамических условиях вводить нецелесообразно, поскольку не ясно, от какого момента отсчитывать время. Если определить период индукции как отрезок времени от начала нагрева до взрыва (что наиболее естественно), то он станет существенной функцией от несущественного для процесса параметра — начальной температуры. Более удобной характеристикой является температура окружающей среды в момент взрыва T_c^+ к тому же по ней всегда, если нужно, можно перейти к времени, поскольку имеется однозначная зависимость $T_c = T_h + wt$. Нахождение связи этих (и некоторых других) характеристик с параметрами, определяющими развитие процесса, и есть задача теории динамического теплового взрыва.

3. Математическая постановка задачи и критериальный анализ

В размерных переменных система уравнений, описывающая тепловой взрыв при линейном нагреве, выглядит следующим образом:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = Qk_0 \exp(-E/RT) \cdot \varphi(\eta) + \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{n}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (3.1)$$

уравнение химической кинетики

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 \exp(-E/RT) \cdot \varphi(\eta), \quad (3.2)$$

начальные условия

$$t = 0, \quad T = T_c = T_h, \quad \eta = 0, \quad (3.3)$$

граничные условия

$$x = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \quad x = r, \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha(T - T_c), \quad (3.4)$$

условия изменения температуры окружающей среды

$$T_c(T_h, t) = T_h + wt. \quad (3.5)$$

Здесь, кроме введенных выше обозначений, Q — тепловой эффект реакции на единицу объема, k_0 — предэкспонент, E — энергия активации, η — глубина разложения ($\varphi(\eta) = 1$ для реакции нулевого порядка, $\varphi(\eta) = (1-\eta)^m$ для реакции m -го порядка, $\varphi(\eta) = (\eta + \eta_0)(1-\eta)$ для автокаталитической реакции 1-го порядка), η_0 — критерий автокаталитичности (отношение мономолекулярной и автокаталитической констант скорости реакции).

Следует отметить, что линейная зависимость температуры среды от времени наиболее четко отражает специфику задачи о динамических режимах теплового взрыва, так как в рассмотрение вводится физически ясный параметр — скорость нагрева w , который при других видах на-

грева не является параметром. В то же время и в методиках эксперимента, и в практических приложениях, и в термографии такой способ изменения температуры встречается наиболее часто.

При переходе к безразмерным переменным в качестве масштабной температуры используется критическая температура в статических условиях T_* . Это весьма удобный масштаб для данной задачи. Безразмерная система уравнений имеет следующий вид:

$$\Omega \frac{\partial \theta}{\partial \theta_c} = \exp \left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta} \right) \cdot \varphi(\eta) + \frac{1}{\delta^*(Bi)} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{n}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right); \quad (3.6)$$

$$\Omega \frac{\partial \eta}{\partial \theta_c} = \gamma \exp \left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta} \right) \cdot \varphi(\eta); \quad (3.7)$$

$$\theta = \theta_c = \theta_n; \eta = 0; \quad (3.8)$$

$$\xi = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0; \xi = 1, \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = -Bi(\theta - \theta_c). \quad (3.9)$$

Искомыми безразмерными переменными являются температура $\theta = \frac{E}{RT_*^2}(T - T_*)$ и глубина разложения η , независимыми переменными — температура среды $\theta_c = \frac{E}{RT_*^2}(T_c - T_*)$ и координата $\xi = \frac{x}{r}$.

Безразмерные параметры: $\Omega = \frac{c\rho\omega}{Qk_0 \exp(-E/RT_*)}$ — скорость, $\theta_n = \frac{E}{RT_*^2}(T_n - T_*)$ — начальная температура, $Bi = \frac{\alpha r}{\lambda}$ — критерий Био, характеризующий теплообмен с окружающей средой; $\gamma = \frac{c_p}{Q} \frac{RT_*^2}{E}$, $\beta = \frac{RT_*}{E}$ — обычные параметры теории теплового взрыва;

$$\delta^*(Bi) = \delta_n^* \cdot \frac{Bi}{2} (\sqrt{Bi^2 + 4} - Bi) \exp \frac{\sqrt{Bi^2 + 4} - Bi - 2}{Bi},$$

где δ_n^* — критическое значение критерия Франк-Каменецкого для классической задачи о тепловом взрыве при $Bi = \infty$ для реакции нулевого порядка ($\delta_0^* = 0,88$; $\delta_1^* = 2$; $\delta_2^* = 3,32$). Для автокаталитической реакции вместо δ_n^* в выражение для $\delta^*(Bi)$ следует подставить $\frac{4\delta_n^*}{(1 + \eta_0)^2}$. В данной задаче δ^* не является параметром, поскольку при конкретной геометрии и условиях теплообмена может быть рассчитано его числовое значение. Искомыми функциональными зависимостями являются

$$\theta = \theta(\theta_c, \xi, \Omega, \gamma, \beta, Bi, \theta_n, \eta_0), \quad (3.10)$$

$$\eta = \eta(\theta_c, \xi, \Omega, \gamma, \beta, Bi, \theta_n, \eta_0), \quad (3.11)$$

а основным параметром задачи о тепловом взрыве при линейном нагреве — Ω . Это динамический аналог критерия Франк-Каменецкого.

Его физический смысл становится ясным после простых преобразований с использованием (1.4) и числовых значений критерия Франк-Каменецкого δ_n^* :

$$\Omega = -C \frac{\Delta T_1^k}{\Delta T_*} = -C \Delta \theta_1^k, \quad (3.12)$$

где $C = 2,38$; 2 и 1,8 для плоско-параллельного, цилиндрического и сферического сосуда соответственно (в случае автокаталитической реакции C следует умножить на $\frac{(1 + \eta_0)^2}{4}$; ΔT_1^k вычисляется по (1.4),

а $\Delta T_* = \frac{RT}{E_*^2}$, т. е. Ω представляет собой отношение внутреннего квазистационарного запаздывания температуры в отсутствии реакции к критическому семеновскому разогреву. Иными словами, с точностью до константы C в выбранных переменных Ω есть перепад температуры между поверхностью и центром, который устанавливается в теле на той стадии процесса, когда регулярный режим уже установлен, а реакцией еще можно пренебречь.

Критическим условием теплового взрыва является функция

$$\Omega^* = \Omega^*(\gamma, Bi, \beta, \theta_h, \mu_0). \quad (3.13)$$

Зависимость $\Omega^*(\theta_h)$ для процесса не характерна, и ею всегда можно пренебречь, положив $\theta_h = -\frac{1}{\beta}$, т. е. $T_h = 0$. При численных расчетах брать такое значение θ_h нецелесообразно из-за больших затрат машинного времени. Оказывается, для независимости Ω^* от θ_h вполне достаточно выбрать такое θ_h , при котором успевает (хотя бы на небольшой промежуток времени) сформироваться квазистационарный инертный профиль температуры. Можно предположить (и численный счет это подтверждает), что параметр β слабо влияет на Ω^* .

Удачный выбор масштабной температуры привел к тому, что Ω^* практически не зависит от Bi (влияние теплообмена проявляется только через критическую температуру T_*). По-видимому, то же можно сказать и о форме сосуда, хотя специально это пока не проверялось.

Основной параметр, от которого зависит Ω^* , — γ , и в этом существенное отличие от статического случая (выше уже говорилось о роли выгорания и о том, что именно оно ответственно за сам факт наличия критических условий в данной задаче). При рассмотрении автокаталических реакций существенным параметром является и η_0 .

Рассмотрим систему уравнений, записанную без учета распределения температур в реакционном объеме. Она существенно проще из-за отсутствия частных производных и граничных условий, а также уменьшения числа параметров (критерий Bi выпадает из рассмотрения), но, как оказывается, довольно хорошо описывает основные закономерности процесса, за исключением, естественно, перехода от самовоспламенения к зажиганию:

уравнение теплового баланса

$$c\rho \frac{dT}{dt} = Qk_0 \exp(-E/RT) \varphi(\eta) - \alpha \frac{S}{V} (T - T_c), \quad (3.14)$$

уравнение кинетики

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 \exp(-E/RT) \cdot \varphi(\eta), \quad (3.15)$$

начальное условие

$$t = 0, \quad T = T_c = T_h, \quad \eta = 0, \quad (3.16)$$

в безразмерном виде

$$\Omega \frac{d\theta}{d\theta_c} = \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) \varphi(\eta) - \frac{1}{\kappa^*} (\theta - \theta_c), \quad (3.17)$$

$$\Omega \frac{d\eta}{d\theta_c} = \gamma \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) \cdot \varphi(\eta), \quad (3.18)$$

$$\theta = \theta_c = \theta_h, \quad \eta = 0. \quad (3.19)$$

Здесь $\kappa^* = \frac{1}{\epsilon}$ для простых реакций, $\kappa^* = \frac{4}{e(1 + \eta_0)^2}$ для автокатализической реакции 1-го порядка. По аналогии с формулой (3.12) легко

получить связь Ω с квазистационарным перепадом для системы (3.17) — (3.19):

$$\Omega = -\frac{e \Delta T^k}{\Delta T_*} = -e \Delta \theta^k. \quad (3.20)$$

Здесь ΔT^k — полный квазистационарный перепад, который вследствие равномерности распределения температуры в теле может быть вычислен по (1.6). Для автокатализитической реакции

$$\Omega = -\frac{e(1+\eta_0)^2}{4} \Delta \theta^k. \quad (3.21)$$

Обе системы уравнений (3.6) — (3.9) и (3.17) — (3.19) исследовались численно [8, 10], но не очень подробно. Основная цель расчетов по (3.17) — (3.19) — проверка приближенных подходов, разработанных в [5, 6]. Расчеты по (3.6) — (3.9) — исследование перехода от самовоспламенения к зажиганию и выяснение роли теплообмена.

4. Приближенные решения

Для расчета характеристик теплового взрыва при линейном нагреве в работах [5—6] было предложено два приближенных метода — квазистационарный и псевдоизотермический.

Квазистационарное приближение заключается в использовании особенности развития процесса при небольших скоростях нагрева. Дело в том, что квазистационарный режим, устанавливающийся в теле при низких температурах (т. е. при отсутствии реакции), сохраняется с определенной точностью и при более высоких температурах. Проиллюстрируем этот режим на примере реакции нулевого порядка. Запишем уравнение теплового баланса (3.17) для этого случая:

$$\Omega \frac{d\theta}{d\theta_c} = \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) - e(\theta - \theta_c). \quad (4.1)$$

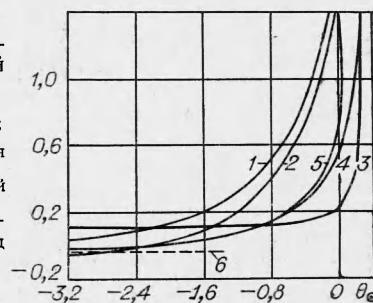
При низких температурах ($\theta \ll 0$) устанавливается квазистационарный перепад $\Delta \theta^k = \theta - \theta_c = -\frac{\Omega}{e}$, т. е. изменение температуры в системе совпадает с изменением температуры окружающей среды и выполняется условие

$$\frac{d\theta}{d\theta_c} = 1. \quad (4.2)$$

В уравнении (4.1) член теплонакопления $\Omega \frac{d\theta}{d\theta_c} = \Omega = \text{const}$, член теплоприхода от реакции равен нулю, член внешнего теплообмена (при низких температурах это теплоприход) $-e(\theta - \theta_c) = \Omega = \text{const}$. С ростом температуры среды (рис. 3) появляется теплоприход от реакции. Однако, вследствие увеличения температуры в реакционном объеме возникает теплоотвод в окружающую среду и теплонакопление изменяется

Рис. 3. Квазистационарный режим при нагреве реагирующего вещества. Кривые получены для значений $\Omega = 0,1$, $\beta = 0,02$.

1 — член тепловыделения $\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right)$ в уравнении (4.1);
2 — член теплообмена $e(\theta - \theta_c)$; 3 — член теплонакопления $\Omega \frac{d\theta}{d\theta_c}$; 4 — разогрев относительно температуры окружающей среды $\theta - \theta_c$; 5 — разогрев $\theta - \theta_c$, рассчитанный в квазистационарном приближении; 6 — квазистационарный перепад $\Delta T_i^k = -\frac{\Omega}{e}$.



незначительно. Это означает, что темп роста температуры в зоне реакции близок к скорости нагрева. При дальнейшем росте температуры теплонакопление начинает увеличиваться, однако соответствующий член уравнения $\Omega \frac{d\theta}{d\theta_c}$ становится много меньше двух других членов, т. е. его роль уменьшается. Кроме того, при высоких температурах разогрев нарастает очень быстро и температура среды не успевает намного измениться. Иными словами, существенно нестационарная часть процесса длится намного меньше, чем квазистационарная. Из физических соображений ясно, что с ростом скорости нагрева квазистационарность протекания процесса будет все сильнее нарушаться.

Изложенное выше и использовано при построении квазистационарного приближения. Полагается, что (4.2) приближенно выполняется в ходе всего процесса и вместо (4.1) с использованием разложения по Франк-Каменецкому [2] записывается

$$\Omega = \exp \theta - e(\theta - \theta_c). \quad (4.3)$$

Зависимость $\theta = \theta(\theta_c)$, полученная из этого уравнения, при небольших Ω хорошо совпадает с численным счетом (см. рис. 3, 4, 5). Квазистационарная кривая $\theta(\theta_c)$ для реакции нулевого порядка лежит выше соответствующей точной кривой, поскольку в (4.3) уменьшен член теплонакопления по сравнению с (4.1). Для того чтобы оценить, при каких Ω можно пользоваться квазистационарным приближением, перепишем принятое допущение $\frac{d\theta}{d\theta_c} \approx 1$ в эквивалентной форме:

$$K = \frac{d(\theta - \theta_c)}{d\theta_c} \ll 1. \quad (4.4)$$

Выражение для критерия квазистационарности K получим дифференцированием (4.3) по θ_c :

$$K = \frac{e^\theta}{e - e^\theta} \ll 1. \quad (4.5)$$

Для определенности вычислим значение K в наиболее характерной точке $\theta = \theta_c = \theta_0$, соответствующей температуре, при которой разогрев за счет реакции компенсирует квазистационарный инертный перепад и теплоприход равен теплонакоплению. Из (4.3) получим, что в этом случае $e^{\theta_0} = \Omega$ и

$$K = \frac{\Omega}{e - \Omega}, \quad (4.6)$$

т. е. условие $K \ll 1$ выполняется при $\Omega \ll e$. Выгорание может только расширить область существования квазистационарного режима по Ω , поскольку оно ослабляет тепловыделение.

Проведем расчет характеристик теплового взрыва для реакции первого порядка $\varphi(\eta) = 1 - \eta$. С учетом допущения $\frac{d\theta}{d\theta_c} \approx 1$ система уравнений (3.17)–(3.19) перепишется следующим образом:

$$e^\theta(1 - \eta) - e(\theta - \theta_c) - \Omega = 0, \quad (4.7)$$

$$\Omega \frac{d\eta}{d\theta} = \gamma e^\theta(1 - \eta), \quad (4.8)$$

$$\theta = \theta_c = -\frac{1}{\beta}; \quad \eta = 0. \quad (4.9)$$

Эта система уравнений существенно проще исходной, так как уравнение теплового баланса стало алгебраическим, а кинетическое уравнение не-

зависимо интегрируемым. Интегрирование (4.8) с практически строгим допущением, что $\gamma e^{-\frac{1}{\Omega}} = 0$, дает связь η и θ :

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{\gamma}{\Omega} e^\theta\right). \quad (4.10)$$

Подставив (4.10) в (4.7), получаем уравнение, из которого определяются все характеристики процесса:

$$\exp\left(\theta - \frac{\gamma}{\Omega} \exp \theta\right) - e(\theta - \theta_c) - \Omega = 0. \quad (4.11)$$

Характеристики под пределом воспламенения (максимум разогрева $\Delta\theta^- = \theta^- - \theta_c^-$, соответствующую ему температуру окружающей среды θ_c^- и глубину разложения η^-) найдем, дифференцируя (4.11) по θ_c и полагая $\frac{d(\theta - \theta_c)}{d\theta_c} = 0$:

$$\theta^- = \ln \frac{\Omega}{\gamma}, \quad (4.12)$$

$$\Delta\theta^- = \frac{\Omega}{e^2 \gamma} (1 - \gamma e), \quad (4.13)$$

$$\theta_c^- = \ln \frac{\Omega}{\gamma} - \frac{\Omega}{e^2 \gamma} (1 - \gamma e), \quad (4.14)$$

$$\eta^- = 1 - \frac{1}{e} = 0,632. \quad (4.15)$$

Критическую скорость нагрева найдем из условия максимума для зависимости $\theta_c^-(\Omega)$, т. е. продифференцировав (4.14) по Ω и положив $\frac{d\theta_c^-}{d\Omega} = 0$. Получим

$$\Omega^* = \frac{e^2 \gamma}{1 - \gamma e}. \quad (4.16)$$

Подставив (4.16) в (4.13) и (4.14), найдем критические разогрев и температуру окружающей среды

$$\Delta\theta^* = 1, \quad (4.17)$$

$$\theta_c^* = \ln \frac{e^2}{1 - \gamma e} - 1. \quad (4.18)$$

Характеристики над пределом найдем, сделав допущение, что взрыв наступает по достижении предвзрывного разогрева $\Delta\theta^* = 1$. Подставив $\theta^+ = \theta_c^+ + 1$ в (4.11), получим трансцендентное уравнение для расчета температуры окружающей среды в момент взрыва:

$$\exp\left[\theta_c^+ + 1 - \frac{\gamma}{\Omega} \exp(\theta_c^+ + 1)\right] = e + \Omega. \quad (4.19)$$

Следует отметить, что более логичное определение θ_c^+ из условия $\frac{d(\theta - \theta_c)}{d\theta_c} = \infty$ дает небольшое отличие в величине θ_c^+ , но усложняет вычисления. Вместе с тем ошибка становится заметной при больших Ω , т. е. при тех скоростях, когда само квазистационарное приближение становится некорректным. Для реакции нулевого порядка легко получить выражение для θ_c^+ по обоим определениям. Положив $\gamma = 0$ в (4.19), имеем

$$\theta_c^+ = \ln\left(1 + \frac{\Omega}{e}\right). \quad (4.20)$$

Таблица 2

Характеристики, полученные в квазистационарном приближении

Y _{cj0} бинар Характе- ристика	Тип реакции	
	бимолекулярная	автокаталитическая 1-го порядка
Ω [*]	$\Omega^* = \frac{e^2\gamma}{1-e\gamma}$	$\Omega^* = \gamma / \left(\frac{\gamma^2 - 1}{e\gamma(1+\eta_0)} - \frac{4\gamma}{e(1+\eta_0)^2} \right)^*$
θ _c [*]	$\theta_c^* = \ln \frac{e^2}{1-e\gamma} - 1$	$\theta_c^* = \ln \left\{ v \left[\frac{\gamma^2 - 1}{e\gamma} - \frac{4\gamma}{e(1+\eta_0)} \right] \right\} - 1$
Δθ [*]	$\Delta\theta^* = 1$	$\Delta\theta^* = 1$
η [*]	$\eta^* = 0,63$	$\eta^* = \frac{1+\eta_0}{2v} + \frac{1-\eta_0}{2}$
θ _c ⁻	$\theta_c^- = \ln \frac{\Omega}{\gamma} - \frac{\Omega}{e} \left(\frac{1}{4\gamma} - 1 \right)$	$\theta_c^- = \ln \left[\frac{v\Omega}{\gamma(1+\eta_0)} \right] - \frac{\Omega(v^2-1)}{e\gamma v(1+\eta_0)} + \frac{4\Omega}{e(1+\eta_0)^2}$
Δθ ⁻	$\Delta\theta^- = \frac{\Omega}{e} \left(\frac{1}{4\gamma} - 1 \right)$	$\Delta\theta^- = \frac{\Omega(v^2-1)}{\gamma e v(1+\eta_0)} - \frac{4\Omega}{e(1+\eta_0)^2}$
η ⁻	$\eta^- = 0,5$	$\eta^- = \frac{1+\eta_0}{2v} + \frac{1-\eta_0}{2}$
θ _c ⁺	$\exp \left(\theta_c^+ + 1 - \frac{\gamma}{\Omega} e^{\theta_c^+ + 1} \right) = e + \Omega$	$\eta_0 \frac{\exp \left[\theta_c^+ + 1 + \frac{(1+\eta_0)\gamma}{\Omega} \exp(\theta_c^+ + 1) \right]}{\left\{ \eta_0 \exp \left[\frac{(1+\eta_0)\gamma}{\Omega} \exp(\theta_c^+ + 1) \right] + 1 \right\}^2} = \frac{e}{4} + \frac{\Omega}{(1+\eta_0)^2}$
η ⁺	$\eta^+ = 1 - \exp \left(- \frac{\gamma}{\Omega} e^{\theta_c^+ + 1} \right)$	$\eta^+ = \eta_0 \frac{\exp \left[\frac{(1+\eta_0)\gamma}{\Omega} \exp(\theta_c^+ + 1) \right] - 1}{\eta_0 \exp \left[\frac{(1+\eta_0)\gamma}{\Omega} \exp(\theta_c^+ + 1) \right] + 1}$

* v находится из уравнения $\eta_0 e^v = \frac{v+1}{v-1}$.

Дифференцируя (4.11) по θ_c , получим

$$\theta_c^+ = \frac{\Omega}{e}. \quad (4.21)$$

При выполнении условия $\Omega \ll e$ (критерий квазистационарности) (4.20) практически совпадает с (4.21). Сводка формул для трех типов реакций дана в табл. 2.

Псевдоизотермическое приближение является, по-видимому, наиболее простым из возможных приближенных решений задачи. Оно аналогично известному в теории теплового взрыва изотермическому приближению [16] и заключается в следующем: полагается, что температура в реакционной зоне равна температуре окружающей среды в течение всего процесса, а взрыв происходит по достижении температуры, при которой выполняется условие для максимальной скорости реакции, вытекающее из теории Семенова [1]

$$W(T_c) = \frac{1}{e} \cdot \frac{\alpha S}{QV} \cdot \frac{RT_c^2}{E}. \quad (4.22)$$

Конкретные выкладки проведем на примере реакции 1-го порядка. Приведем (4.22) к безразмерному виду:

$$\Omega \frac{d\eta}{d\theta_c} = -\frac{\gamma}{e\kappa^*} = \gamma. \quad (4.23)$$

Интегрирование кинетического уравнения (4.8) с учетом принятого допущения $\theta = \theta_c$ и пренебрежением реакцией при начальной температуре дает:

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{\gamma}{\Omega} \exp \theta_c\right). \quad (4.24)$$

Таблица 3

Характеристики, полученные в псевдоизотермическом приближении

Условия	Характеристика	Тип реакции		
		мономолекулярная	бимолекулярная	автокатализическая 1-го порядка
Критические	Ω^*	$\Omega^* = e\gamma$	$\Omega^* = 4\gamma$	$\Omega^* = \frac{v\gamma(1 + \eta_0)}{v^2 - 1}$
	θ_c^*	$\theta_c^* = 1$	$\theta_c^* = 1,38$	$\theta_c^* = \ln \frac{v^2}{v^2 - 1}$
	η^*	$\eta^* = 0,63$	$\eta^* = 0,5$	$\eta^* = \frac{1 - \eta_0}{2} + \frac{1 + \eta_0}{2v}$
Над взрывным пределом	θ_c^+	$\theta_c^+ - \frac{\gamma}{\Omega} e^{\theta_c^+} = 0$	$\frac{\exp \theta_c^+}{\left(1 + \frac{\gamma}{\Omega} e^{\theta_c^+}\right)^2} = 1$	$\begin{aligned} 4\eta_0 \exp \left[\theta_c^+ + \frac{(1 + \eta_0)\gamma e^{\theta_c^+}}{\Omega} \right] &= \\ \left\{ \eta_0 \exp \left[\frac{(1 + \eta_0)\gamma e^{\theta_c^+}}{\Omega} \right] + 1 \right\}^2 &= 1 \end{aligned}$
	η^+	$\eta^+ = 1 - \exp \left(-\frac{\gamma}{\Omega} \exp \theta_c^+ \right)$	$\eta^+ = \frac{\frac{\gamma}{\Omega} e^{\theta_c^+}}{1 + \frac{\gamma}{\Omega} e^{\theta_c^+}}$	$\eta^+ = \eta_0 \frac{\exp \left[\frac{(1 + \eta_0)\gamma e^{\theta_c^+}}{\Omega} \right] - 1}{1 + \eta_0 \exp \left[\frac{(1 + \eta_0)\gamma e^{\theta_c^+}}{\Omega} \right]}$

* v находится из выражения $e^v \cdot \eta_0 = \frac{v + 1}{v - 1}$.

Используя условие взрыва (4.23), получаем трансцендентное уравнение для нахождения θ_c^+

$$\theta_c^+ = \frac{\gamma}{\Omega} \exp \theta_c^+. \quad (4.25)$$

Экстремальное значение θ_c^+ и соответствующая ему скорость являются критическими

$$\theta_c^* = 1, \quad (4.26)$$

$$\Omega^* = e\gamma. \quad (4.27)$$

Очевидно, что характеристики под взрывным пределом в рамках псевдоизотермического приближения не могут быть найдены. Расчетные формулы для других типов реакции приведены в табл. 3.

5. Анализ полученных решений

Сопоставим приближенные решения с результатами численного счета. В табл. 4, 5 приведены критические характеристики процесса. Видно, что значения критической скорости, полученные численным счетом, лежат между псевдоизотермическим и квазистационарным приближениями, причем оба приближения правильно описывают практически линей-

Таблица 4
Критические значения характеристик для мономолекулярной реакции

Характеристика	γ	Приближения		Численное решение
		псевдоизотермическое	квазистационарное	
Ω^*	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
	10^{-2}	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
	$3,44 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
θ_c^*	$5 \cdot 10^{-4}$		$1,003$	$0,63$
	$5 \cdot 10^{-3}$	1	$1,02$	$0,74$
	10^{-2}		$1,03$	$0,89$
	$3,44 \cdot 10^{-2}$		$1,1$	$1,22$
η^*	$5 \cdot 10^{-4}$		$0,63$	$0,43$
	$5 \cdot 10^{-3}$	0,63	$0,63$	$0,47$
	10^{-2}			$0,56$
	$3,44 \cdot 10^{-2}$			$0,87$

ную зависимость Ω^* от кинетических параметров γ и η_0 . Из квазистационарного приближения получается более слабая, чем в действительности, зависимость $\theta_c^*(\gamma)$, а из псевдоизотермического $\theta_c^*(\gamma) = \text{const}$, однако точность определения размерной T_c^* вполне удовлетворительная и составляет несколько градусов. Действительно, T_c^* (прибл.) — T_c^* (точн.) = $\frac{RT_*^2}{E} [\theta_c^* \text{ (прибл.)} - \theta_c^* \text{ (точн.)}]$. Поскольку $\frac{RT_*^2}{E} \approx 10^\circ$, например при θ_c^* (прибл.) — θ_c^* (точн.) = 0,2, расхождение составит $\sim 2^\circ$. Оба приближения дают высокое значение критической глубины разложения, соответствующее результату, полученному с помощью численного счета.

В табл. 6 сопоставлены результаты приближенных и численных расчетов основной надkritической характеристики θ_c^+ , откуда видно, что расчет температуры среды в момент взрыва при незначительном удалении от предела может быть проведен с точностью $1-2^\circ\text{C}$. При значительных удалениях от предела ошибка приближенных расчетов увеличивается (при $\Omega/\Omega^* \sim 20$ ошибка $\sim 10^\circ$).

Полученные приближенными и численным методами результаты позволяют проанализировать особенности развития теплового взрыва в условиях линейного нагрева. Отметим некоторые основные моменты.

1. Приближенные решения дают практически линейную зависимость критической скорости Ω^* от параметра γ . Для мономолекулярной реакции эта зависимость подтверждена численным счетом (для автокаталитической реакции проверка не проводилась). Следовательно, в размерном виде связь w^* с параметрами можно записать следующим образом:

$$w^* = \text{const} \cdot k_0 e^{-E/RT_*} \cdot \frac{RT_*^2}{E}. \quad (5.1)$$

Воспользовавшись критическим условием теплового взрыва для статических условий

$$\frac{QEk_0V \exp(-E/RT_*)}{\alpha SRT_*^2} = \frac{1}{e}, \quad (5.2)$$

освободимся от экспоненциального множителя в (5.1)

$$w^* = \text{const} \cdot \frac{\alpha S}{QV} \left(\frac{RT_*^2}{E} \right)^2. \quad (5.3)$$

Из (5.2) следует, что, поскольку $\frac{RT_*^2}{E}$ — слабо меняющаяся величина, T_* практически линейно зависит от E и довольно слабо от остальных параметров (уменьшается с увеличением Q , k_0 и r , растет с увеличением α):

$$T_* \sim \frac{E}{\lg \frac{Qk_0r}{\alpha}}. \quad (5.4)$$

Из выражений (5.3) и (5.4) видно, что критическая скорость нагрева w^* :

а) довольно сильно (сильнее, чем обратно пропорционально) уменьшается с увеличением теплового эффекта реакции Q и размера сосуда r ;

Таблица 5
Критические значения характеристик. Автокаталитическая реакция, $\gamma = 5 \cdot 10^{-3}$

Характеристика	η_0	Приближение		Численное решение
		псевдоизотермическое	квазистационарное	
Ω^*	0,01	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	0,2	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
θ_c^*	0,01	0,04	0,04	0,08
	0,2	0,17	0,17	0,16
η^*	0,01	0,59	0,59	0,6
	0,2	0,64	0,64	0,61

Таблица 6
Зависимость температуры окружающей среды в момент взрыва от степени удаления от предела Ω/Ω^* ($\gamma = 5 \cdot 10^{-3}$, $\beta = 0,03$)

Тип реакции	η	Ω/Ω^*	Приближение		Численное решение
			псевдоизотермическое	квазистационарное	
Мономолекулярная	—	1,2	0,5	0,51	0,59
		2	0,23	0,26	0,45
		2,8	0,15	0,21	0,42
Автокаталитическая	2	1,2	0,003	0,01	0,13
		2	0,07	0,08	0,24
		2,8	0,14	0,16	0,34
	0,01	1,2	0,04	0,05	0,22
		2	0,35	0,36	0,52
		2,8	0,57	0,58	0,78

б) увеличивается (сильнее, чем линейно) с ростом коэффициента теплообмена с окружающей средой α ;

в) увеличивается (примерно во второй степени) с ростом энергии активации E ;

г) незначительно уменьшается с ростом предэкспонента k_0 .

В случае автокаталитической реакции критическая скорость существенно зависит от критерия автокаталитичности η_0 . Чем сильнее выражено самоускорение, тем меньше ω^* .

2. Глубина предвзрывного разложения в отличие от статических условий, где она для простых реакций составляет несколько процентов, очень велика. Это специфическая особенность теплового взрыва при линейном нагреве, обусловленная кинетическим характером торможения процесса. С удалением от предела глубина превращения уменьшается. Физически это понятно. При малых скоростях нагрева имеем процесс, похожий на обычный тепловой взрыв с искусственно затянутым прогревом. К моменту, когда выполняются условия взрыва, вещество успевает в значительной степени прореагировать. При больших скоростях нагрева вещество к моменту взрыва прореагировать не успевает.

3. Температура среды в момент взрыва T_c^+ с увеличением скорости нагрева и для простых (рис. 4), и для самоускоряющихся реакций сначала уменьшается, а затем, пройдя через минимум, начинает расти. Этот эффект можно объяснить следующим образом. С увеличением скорости нагрева, с одной стороны, уменьшается выгорание, что приводит

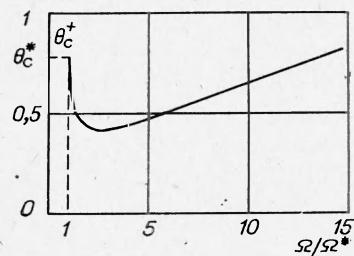


Рис. 4. Зависимость $\theta_c^+(\Omega/\Omega^*)$, мономолекулярная реакция, $\gamma = 0,005$; $\beta = 0,03$.

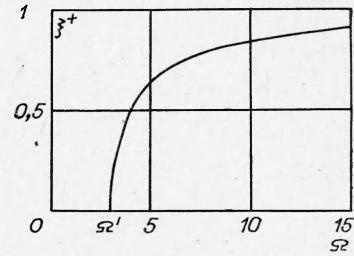


Рис. 5. Зависимость ξ^+ от Ω , $\gamma = 0,005$, $Bi = \infty$.

к увеличению темпа роста разогрева, с другой — увеличивается запаздывание температуры, что увеличивает температуру среды, начиная с которой становится существенной реакция. Вблизи предела превалирует первый фактор, вдали от предела — второй.

Падение T_c^+ для автокаталитической реакции меньше, чем для мономолекулярной, и уменьшается с уменьшением η_0 . При $\eta_0 < 0,01$ оно практически отсутствует. В довольно широких пределах по скорости нагрева T_c^+ незначительно превосходит статическую критическую температуру. Этот факт может быть полезным для приближенной оценки статической критической температуры из эксперимента по тепловому взрыву в динамических условиях.

6. Переход от самовоспламенения к зажиганию

Как уже отмечалось выше, с увеличением скорости нагрева процесс начинает развиваться все ближе к поверхности. Для того чтобы количественно охарактеризовать переход от самовоспламенения к зажиганию, необходимо, естественно, решать систему уравнений (3.6) — (3.9) с учетом распределения температуры в реакционном объеме. Система

решалась [8] численно при различных значениях критерия Bi . Удобной характеристикой, по которой можно судить о процессе, является координата, где происходит срыв температуры, ξ^+ . График зависимости $\xi^+(\Omega)$ (рис. 5) позволяет охарактеризовать область существования теплового взрыва. Верхняя граница этой области Ω' — скорость, при которой начинается смещение точки срыва температуры от центра к поверхности. Из табл. 7, где приведены некоторые результаты численных расчетов, видно, что Ω' сравнительно слабо зависит от γ (поскольку при больших скоростях нагрева выгорание уже невелико) и теплофизического параметра Bi (рост Ω' становится заметным при малых Bi).

Интересно отметить, что θ_c^+ слабо зависит от Bi . Максимальное расхождение кривых $\theta_c^+(\Omega)$, рассчитанных по системам уравнений с учетом (3.6) — (3.9) и без учета (3.17) — (3.19), распределение температур при $\gamma=5 \cdot 10^{-3}$ составило 0,17 (что соответствует $\sim 2^\circ C$). Этот факт говорит в пользу возможности использования (3.17) — (3.19) для расчета характеристик теплового взрыва в динамических условиях.

В работах [9, 10] было проведено экспериментальное исследование характеристик теплового взрыва при линейном нагреве на веществах с известной кинетикой термического разложения. Экспериментальные данные хорошо подтверждают полученные теоретические закономерности.

7. О возможности возникновения теплового взрыва при термографических исследованиях

В монографии Пилояна [13] приведены статистические данные о скоростях нагрева и навесках, используемых при термографических исследованиях в различных исследовательских лабораториях. Скорости нагрева, как правило, не выходят из пределов $2 \div 50$ град/мин, величины навесок — $0,1 \div 3$ г. Представляется интересным оценить возможность возникновения теплового взрыва в этих условиях. Для оценки достаточно задаться формой сосуда (возьмем цилиндр), теплофизическими данными (для взрывчатых веществ они изменяются в сравнительно узких пределах — возьмем $c=0,3$ кал/г·град, $\rho=1,5$ г/см³, $a=10^{-3}$ см²/с) и величиной семеновского разогрева (10°). Рассчитаем скорость Ω , воспользовавшись формулой (3.12). Результаты такой приближенной оценки сведены в табл. 8.

Прикидка по типичным значениям параметров γ и η_0 дает ориентировочную цифру критической скорости простых реакций $\Omega^* \sim 0,02 \div 0,05$,

а для автокаталитических еще меньше.

Таким образом, можно утверждать, что при работе с обычными взрывчатыми веществами тепловой взрыв будет происходить даже при самых низких используемых скоростях нагрева и самых малых навесках. При высоких скоростях нагрева на средних и больших навесках процесс будет протекать в режиме, переходном от самовоспламенения к зажиганию.

Метод термографического исследования, позволяющий исключить

Таблица 7
Зависимость Ω' от γ и Bi

γ	Bi	Ω'
10^{-3}	∞	2,77
$5 \cdot 10^{-3}$	∞	2,9
$5 \cdot 10^{-2}$	∞	3,5
$5 \cdot 10^{-3}$	5	3
$5 \cdot 10^{-3}$	1	4,2

Таблица 8
Безразмерная скорость линейного нагрева Ω при различных навесках и скоростях нагрева (приближенная оценка)

Величина навески, г	Размерн. скорость, град/мин		
	2	10	50
0,1	0,05	0,25	1,2
1,5	0,3	1,6	8
3	0,5	2,4	12

тепловой взрыв и заключающийся в сильном разбавлении исследуемого реагирующего вещества инертным разбавителем, предложен в работах [17—18]. Разбавление вещества приводит к уменьшению теплового эффекта реакции на единицу объема и, следовательно, к вырождению теплового взрыва.

Поступила в редакцию
4/X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. УФН, 1947, 23, 3.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1966.
3. Ф. А. Баум и др. Термостойкие взрывчатые вещества и их действие в глубоких скважинах. М., «Недра», 1969.
4. А. Г. Струнина, В. Г. Абрамов и др. ФГВ, 1966, 2, 2.
5. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1961, 140, 3.
6. А. Г. Мержанов, А. Г. Струнина. НТПГВ, 1965, 1, 1.
7. А. Г. Струнина, А. Г. Мержанов, З. Б. Майофис. НТПГВ, 1965, 1, 2.
8. А. Г. Струнина, В. Т. Гончарская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1965, 1, 3.
9. А. Г. Струнина, В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 2; ЖФХ, 1969, 43, 1.
10. А. Г. Струнина. Канд. дисс., ФИХФ АН СССР, 1967.
11. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967.
12. Г. М. Кондратьев. Регулярный тепловой режим. М.—Л., ГТТИ, 1954.
13. Г. О. Пилояна. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964.
14. А. И. Пехович, В. М. Жидких. Расчеты теплового режима твердых тел. Л., «Энергия», 1968.
15. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. хим., 1966, 35, 4.
16. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. ЖФХ, 1960, 34, 10.
17. Е. П. Гончаров, Г. И. Дриацкая и др. Докл. АН СССР, 1971, 197, 2.
18. Е. П. Гончаров, А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг. Матер. 3-го Всесоюз. сим. по горению и взрыву. М., «Наука», 1972.

УДК 541.124—16 : 541.127

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЦВМ

А. И. Бенин, И. С. Израилит, А. А. Коссой, Ю. Е. Мальков
(Ленинград)

В настоящее время для исследования кинетики термического разложения конденсированных веществ широко применяются методы динамического термического анализа: простая и производная термогравиметрия (ТГА и ДТГ), дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), динамическая масс-спектрометрия и т. д. Общим для этих принципиально различных методов является использование при исследовании программного изменения температуры, в частности, нагревания исследуемого вещества с постоянной скоростью.