ПМТФ, № 1, 1965

К НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОВОГО САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

С. А. Каганов

(Саратов)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Рассмотрим вместо (2) интегральное уравнение

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

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

Построим последовательность функций

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

$$(T_0 = 0,\ k = 0, 1, 2 \ldots) \tag{4}$$

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

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

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

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

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

Имеем теперь

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

$$(x \in G',\ t > t_1) \tag{7}$$

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

$$T_2(x, t) = \lambda \int_0^t d\tau \int_G K_G(x, \xi, t - \tau) \varphi[T_1(\xi, \tau)] d\xi >$$

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

$$> \varphi(M) \frac{\alpha t_1}{\varphi(2)} > \frac{M\varphi(M)}{\varphi(2)} \tag{8}$$

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

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

Положим

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

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

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

Полагая

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

имеем

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

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

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

сходится. Положим

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Значение числа n определяется конкретными условиями задачи.

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

Величина периода взрыва определяется величиной выражения

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

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

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

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

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

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

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

В этих предположениях, считая реакцию имеющей первый порядок, получим

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

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

Из второго уравнения имеем

$$n = n_0 \exp\Big(-\nu \int_0^t \varphi(T)\, dt\Big)$$

и, подставляя в первое,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \Delta T + \lambda n_0 \Big[\exp\Big(-\nu \int_0^t \varphi(T)\, dt\Big]\varphi(T) \tag{12}$$

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

Эту задачу можно решать численно.

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

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

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

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

В другом крайнем случае можно предполагать во втором уравнении

(11) температуру T параметром, тогда

$$n = n_0 \exp[-\nu\varphi(T)\,t]$$
$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \Delta T + \lambda n_0 \exp[-\nu\varphi(T)\,t]\,\varphi(T)$$
$$T|_{t=0} = 0, \qquad T|_{\Gamma} = 0$$

Можно провести аналогичные рассуждения. Для взрыва нужны очень малые ν. Отличие от предыдущего случая состоит в том, что температура не может стремиться к бесконечности, а достигает максимума, затем убывает до нуля. Последнее уравнение точнее описывает развитие реального процесса. Можно утверждать следующее: если решение этого уравнения будет иметь резкий и большой максимум, то взрыв действительно произойдет. Решение системы (11) является в некотором смысле промежуточным между этими крайними случаями.

Рассматривая задачу (12), замечаем, что при малых n_0 взрыв не произойдет. Это следует из полученных выше результатов (произведение $\lambda_1 = \lambda n_0 \exp[-\nu \int_0^t \varphi(T)\,dt]$ мало). Очевидно, что и при больших ν взрыв не произойдет.

Таким образом, получаем известное [3] свойство взрывчатого вещества — скорость реакции должна быть очень малой при небольших температурах.

Выше получены характерные свойства взрывчатых веществ: большое тепловыделение, медленный рост функции $\varphi(T)$ при небольших T, очень быстрый рост при больших T, малое значение числа ν. Сказанное подтверждается опытными данными [3]. Полезно отметить, что для взрывчатых веществ отношение λ/ν должно быть велико.

Наконец, отметим, что, комбинируя возможности сочетаний различного поведения $\varphi(T)$, различных значений λ и различных значений ν, можно получить описание различных типов протекания экзотермичных процессов.

В заключение автор приносит искреннюю благодарность С. Ф. Фальковичу за обсуждение данной статьи.

Поступила 3 V 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. Гостехиздат, 1960.
2. Bowden F. P., Ioffe A. D. Fast reactions in solids. 1958. (Русск. пер. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. Изд. иностр. лит., 1962).
3. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, 1958.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во АН СССР, 1947.
5. Гельфанд И. М. Некоторые задачи для квазилинейных уравнений, § 16. Успехи матем. наук, 1959, т. 14, № 2.
6. Каганов С. А. К стационарной теории теплового самовоспламенения. ПМТФ, 1963, № 1.
7. Худяев С. И. Критерий разрешимости задачи Дирихле для эллиптических уравнений. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 1.
8 Каганов С. А. Об установившемся течении жидкости. ПМТФ, 1962, № 3.
9. Ильин А. М., Калашников А. С., Олейник О. А. Линейные уравнения параболического типа. Успехи матем. наук, 1962, т. 17, № 3.
10. Зельдович Я. Б., Компанеец А. С. Теория детонации. Гостехиздат, 1955.
11. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. Гостехиздат, Л., 1951.
12. Девисон Б. Теория переноса нейтронов. Атомиздат, 1960.