

сильной ударной волны. Во-вторых, некоторая часть энергии теряется на электромагнитное излучение и нагревание подводящих проводов. В-третьих, значительные тепловые потери происходят из-за нагрева электродов зажигания от нагретого в разряде газа. Последние потери энергии могут быть более значительными, если учесть, что в опытах работы [1] искровой промежуток между электродами (2—5 мм), вполне сравним с шириной зоны пламени ацетилена при исследованных давлениях.

Тем не менее, проведенные оценки главной части тепловых потерь энергии в разряде (теплопередача в электроды и потери на ударную волну), показали, что, несмотря на сильное увеличение величины абсолютных теплотерь с ростом энергии разряда, величина относительных теплотерь оказывается больше для малых энергий разряда. Это позволяет сделать предположение о том, что полученные в настоящей работе данные по величине энергии зажигания чистого ацетилена и его смеси с воздухом как при низких начальных давлениях (большие энергии), так и при высоких (малые энергии) являются несколько завышенными. Причем последние более сильно, чем первые.

Поступила в редакцию  
16/XII 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Иванов, С. М. Козарко. ПМТФ, 1963, 3.
2. H. H. Nelson. The effect of pipe diameter on the thermal decomposition of acetylenes. 6<sup>th</sup> Sympos on Combust, 1957, p. 823.
3. Д. Морган. Принципы зажигания, Машгиз, 1947.
4. Хасигута, Фудзисаки. Кого Кагаку Дзасси. 1958, 61, 5.
5. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М., Изд. Моск. мех. ин-та, 1947.

УДК 541.126+536.48

А. Г. Струнина, А. Г. Мержанов, З. Б. Майофис  
(Москва)

### ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА. II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В УСЛОВИЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ

В работе [1] рассмотрены динамические режимы теплового взрыва, связанные с ростом температуры окружающей среды  $T_0$  (нагрев). В данной работе проводится анализ закономерностей теплового взрыва при понижении  $T_0$  (охлаждении).

#### Постановка задачи

Взрывчатая система и окружающая среда в начальный момент времени имеют температуру  $T_n$ , большую критической температуры  $T_*$ . Температура окружающей среды  $T_0$  уменьшается во времени по закону  $T_0 = T_n - \omega \cdot t$ . Задача заключается в нахождении основных характеристик теплового взрыва.

Исходную систему уравнений запишем в виде:

$$\omega \gamma \frac{d\theta}{d\theta_0} = \frac{1}{\alpha_*} (\theta - \theta_0) - e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} \cdot \varphi(\gamma); \quad (1)$$

$$\omega \frac{d\gamma}{d\theta_0} = - e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} \cdot \varphi(\gamma). \quad (2)$$

Начальные условия:  $\theta_0 = \theta_n$ ,  $\theta = \theta_n$ ,  $\gamma = 0$ .  
Безразмерные переменные:

$$\theta = \frac{E}{RT_*^2} (T - T_*), \quad \theta_0 = \frac{E}{RT_*^2} (T_0 - T_*).$$

Безразмерные параметры:

$$\omega = \frac{w}{k_0 e^{-E/RT_*}} \cdot \frac{E}{RT_*^2}, \quad \theta_n = \frac{E}{RT_*^2} (T_n - T_*),$$

$$\beta = \frac{E}{RT_*}, \quad \gamma = \frac{c \rho}{Q} \cdot \frac{RT_*^2}{E},$$

$x^*$  — критическое значение параметра

$$x = \frac{Q}{\alpha S/V} \cdot \frac{E}{RT_*^2} \cdot k_0 e^{-\frac{E}{RT_*}} \text{ в статических условиях } \left( x_* = \frac{1}{e^{\varphi_n}}, \text{ где } \varphi_n \text{ — наибольшее значение функции } \varphi(\eta) \text{ в интервале } 0 \leq \eta \leq 1 \right).$$

Обозначения:

$T_0$  — температура окружающей среды;  $T$  — температура в зоне реакции;  $T_n$  — начальная температура;  $T_*$  — критическая температура теплового взрыва в статических условиях;  $w$  — скорость охлаждения;  $\eta$  — глубина превращения;  $t$  — время;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $S$  — теплоотдающая поверхность;  $V$  — реакционный объем;  $Q$  — теплота реакции;  $E$  — энергия активации;  $k_0$  — предэкспонент;  $c$  — удельная теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $\varphi(\eta)$  — функция, выражающая закон протекания реакции в изотермических условиях.

Возможность использования такой системы уравнений (без частных производных) проанализирована в работах [1, 2]. Безразмерные величины в данной задаче имеют тот же смысл, что и в задаче о нагреве [1]. Отметим, что при тепловом взрыве в условиях охлаждения в отличие от случая нагрева величина начальной температуры  $\theta_n$  имеет существенное значение и является одним из основных параметров системы.

Система уравнений (1), (2) решалась численно на электронно-вычислительной машине, а также при некоторых упрощениях аналитически. В результате решения были получены зависимости  $\theta = \theta(\theta_0, \omega, \theta_n)$  и  $\eta = \eta(\theta_0, \omega, \theta_n)$ , анализ которых позволяет определять основные характеристики теплового взрыва.

### Картина явления и основные характеристики

Картина явления существенно зависит от того, какой режим теплового самоускорения реакции имеет место при начальной температуре  $T_n$  в статических условиях — нестационарный или квазистационарный. Как известно [3], квазистационарный режим реализуется для самоускоряющихся в изотермических условиях реакций вблизи предела. Предвзрывной процесс в случае несамоускоряющихся реакций, а также для самоускоряющихся вдали от предела, протекает нестационарно. На рис. 1 приведена картина развития разогрева в системе при охлаждении для двух указанных режимов. Здесь как и в дальнейшем, рассматривается автокаталитическая реакция 1-го поряд-

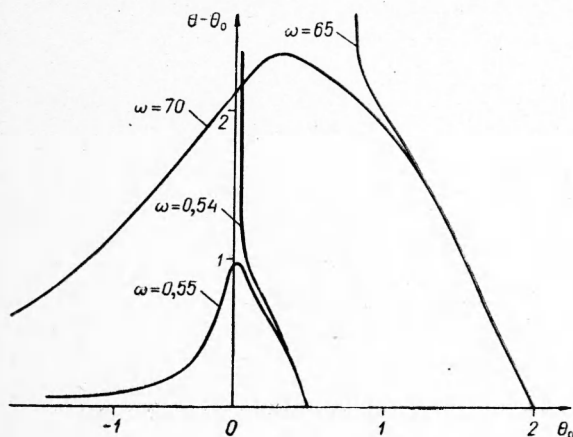


Рис. 1. Разогрев системы с понижением  $\theta_0$  для различных  $\omega$  и  $\theta_n$  при  $\eta_0 = 0,1$ .

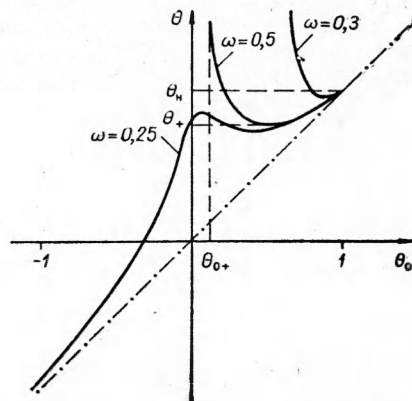


Рис. 2. Зависимость температуры в реакционной зоне от температуры окружающей среды при  $\eta_0 = 0,01$ .

жа —  $\varphi(\eta) = (1 - \eta)(\eta + \eta_0)$ , где  $\eta_0$  — критерий автокаталитичности. Как видно из рисунка, в случае нестационарного протекания процесса при  $\theta_n$  скорости охлаждения и предвзрывные разогревы велики.

Основная характеристика теплового взрыва — критическая скорость охлаждения  $\omega_*$ . При  $\omega > \omega_*$  тепловое торможение реакции за счет уменьшения  $T_0$  превалирует над тепловым самоускорением, что приводит к охлаждению взрывчатой системы. При  $\omega < \omega_*$  уменьшение  $T_0$  не в состоянии остановить нарастающее самоускорение реакции, и процесс завершается взрывом.

Кроме  $\omega_*$  в задаче рассматривались другие характеристики теплового взрыва: максимальная разность температур в зоне реакции и окружающей среде  $\Delta\theta_- = \theta - \theta_0$  при  $\omega > \omega_*$ , а также температура окружающей среды  $\theta_{0-}$  и глубина превращения  $\eta_-$  соответствующие  $\Delta\theta_-$ ; температура окружающей среды, при  $\omega < \omega_*$ , когда наступает взрыв  $\theta_{0+}$  и максимальное охлаждение системы в течение предвзрывного процесса  $\theta_n - \theta_+$  (рис. 2).

### Приближенное решение задачи

Прежде всего отметим, что при  $T_n$  больших некоторой величины  $T_n''$  взрыв происходит всегда, при любых сколь угодно больших скоростях охлаждения. Величина  $T$  соответствует критическому значению начальной температуры в системе, помещенной в среду  $T_0=0$  (рис. 3) и может быть легко рассчитана. Она находится на пересечении кривой теплоприхода  $q_1$  и прямой теплоотвода  $q_2''$ , исходящей из начала координат ( $T=0$ ). Критические значения скорости охлаждения существуют при  $T_* < T_n < T_n'' < T_n''$ . Из рис. 3 видно, что этот интервал можно разбить на два  $T_* < T_n < T_n'$  и  $T_n' < T_n''$ .

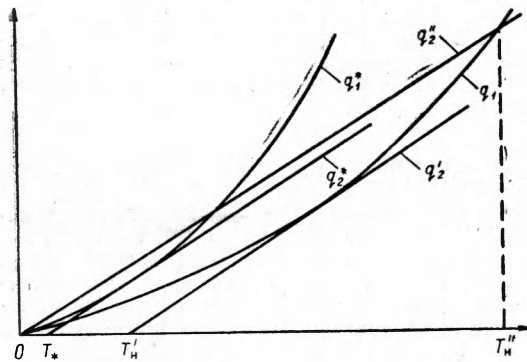


Рис. 3. Диаграмма Семенова для самоускоряющихся реакций.  $q_1$  и  $q_1'$  — кривые начальной и максимальной скоростей тепловыделения;  $q_2'$ ,  $q_2''$  — прямые теплоотвода, соответствующие различным температурам окружающей среды;  $T_*$  — критическая температура теплового взрыва в статических условиях при  $T_n' < T_n''$ .

$< T_n < T_n''$ . Первый из них соответствует квазистационарному протеканию реакции при  $T_0 = T_n$  в статических условиях<sup>1</sup>, второй — нестационарному. Величины  $T_n'$  и  $T_n''$  в безразмерной форме определяются из уравнений:

$$\frac{(1 + \eta_0)^2}{4\eta_0} = \left( \frac{1}{1 + \beta\theta_n'} \right)^2 e^{\frac{\theta_n'}{1 + \beta\theta_n'}};$$

$$\frac{e(1 + \eta_0)^2}{4\eta_0} = \frac{\beta}{1 + \beta\theta_n''} e^{\frac{\theta_n''}{1 + \beta\theta_n''}}.$$

Для  $0 < \theta_n < \theta_n'$  можно провести приближенный квазистационарный расчет характеристик.

<sup>1</sup> Более точно интервал квазистационарного протекания следует определять с учетом критерия квазистационарности [3].

Приведем результаты расчета, осуществленного в псевдоизотермическом приближении по схеме, рассмотренной в [1].

Критическое условие

$$\theta_n = \ln \left( A - B \ln \tau_0 \frac{A+B}{A-B} \right), \quad (3)$$

где

$$A = 0,5 + \sqrt{0,25 + B^2}, \quad B = \frac{\omega_*}{1 + \tau_0}.$$

Температура окружающей среды, при которой наступает взрыв

$$4\tau_0 \exp \left[ \theta_{0+} + \frac{1 + \tau_0}{\omega} (e^{\theta_{0+}} - e^{\theta_n}) \right] = \tau_0 + \exp \left[ \frac{1 + \tau_0}{\omega} (e^{\theta_{0+}} - e^{\theta_n}) \right]. \quad (4)$$

Значение  $\theta_{0+}$  на пределе воспламенения (при  $\omega = \omega_*$ )

$$\theta_{0*} = \ln A. \quad (5)$$

Глубина предвзрывной реакции (при  $\omega = \omega_*$ )

$$\tau_* \left[ \tau_0 + \exp \frac{A - e^{\theta_n}}{B} \right] = \tau_0 \left[ 1 - \exp \frac{A - e^{\theta_n}}{B} \right]. \quad (6)$$

Результаты, полученные в квазистационарном приближении, имеют значительно более громоздкий вид и поэтому здесь не приводятся.

### Результаты численного интегрирования исходной системы уравнений

На электронно-вычислительной машине методом Рунге—Кутта было проведено численное интегрирование уравнений (1), (2) при следующих значениях параметров:  $\theta_n = 0,5 \div 3,5$ ;  $\tau_0 = 0,0001 \div 0,2$ ;  $\beta = 0,03$ ;  $\gamma = 0,005$ . Некоторые результаты численного интегрирования и приближенных расчетов по формулам (3)—(6) приведены на рис. 4 и в табл. 1, 2. Сравнение результатов показывает, что псевдоизотермическое прибли-

Таблица 1

Критические значения характеристик

Критические значения характеристики взрыва	$\tau_0 = 0,01$		$\tau_0 = 0,001$	
	приближенное решение	точное решение	приближенное решение	точное решение
$\theta_n = 1$				
$\omega_*$	0,4	0,5	0,24	0,28
$\theta_{0*}$	0,13	0,09	0,05	0,015
$\tau_*$	0,35	0,42	0,5	0,47
$\theta_n = 1,5$				
$\omega_*$	0,9	1,13	0,55	0,63
$\theta_{0*}$	0,45	0,32	0,21	0,04
$\tau_*$	0,2	0,26	0,25	0,31

жение при  $\theta_n$ , лежащих внутри квазистационарного интервала ( $0 < \theta_n < \theta_n'$ ) удовлетворительно описывает явление.

## О закономерностях взрыва в условиях охлаждения

Анализируя зависимость характеристик теплового взрыва от параметров, отметим следующее.

1. Критическая скорость нагрева  $\omega_*$  растет с ростом  $\theta_n$ . Зависимость  $\omega_*(\theta_n)$  имеет асимптоту  $\theta_n = \theta_n'$ .

2. Глубина предвзрывной реакции при критическом режиме  $\eta_*$  меньше, чем в статических условиях ( $\eta_*' = \frac{1 - \eta_0}{2}$ ), притом  $\eta_*$  тем меньше, чем больше  $\theta_n$  и  $\eta_0$  (напомним, что в случае нагрева  $\eta_* > \eta_*'$ ).

3. «Предвзрывной разогрев»  $\Delta\theta_* = (\theta - \theta_0)_*$  так же, как и в статических условиях и при нагреве равен 1.

4. Величина  $\theta_{0+}$  с ростом  $\omega$  (при  $\theta_n = \text{const}$ ) и уменьшением  $\theta_n$  (при  $\omega = \text{const}$ ) падает (рис. 5). Минимальное значение  $\theta_{0+}$  для данного  $\theta_n$  равно  $\theta_{0*}$ . Величина  $\theta_{0*}$  с увеличением  $\omega$  растет. Интересно отметить, что зависимость  $\theta_{0+}(\omega, \theta_n, \eta_0)$  можно описать в квазистационарном диапазоне кривой

$$\frac{\theta_n - \theta_{0+}}{\theta_n - \theta_{0*}} = 0,15 \left( e^{2 \frac{\omega}{\omega_*}} - 1 \right),$$

полученной в результате обработки расчетных данных.

5. При одной и той же начальной температуре относительная величина максимального охлаждения системы перед взрывом  $\frac{\theta_n - \theta_+}{\theta_n}$  (см. рис. 2) увеличивается с ростом  $\omega$  (при  $\eta_0 = \text{const}$ ) и уменьшением  $\eta_0$  (при  $\omega = \text{const}$ ). С увеличением начальной температуры и фиксированных значениях  $\eta_0$  и  $\omega$   $\frac{\theta_n - \theta_+}{\theta_n}$  уменьшается

Т а б л и ц а 2

Зависимость  $\theta_{0+}$  от  $\frac{\omega}{\omega_*}$   
( $\theta_n=1, \eta_0=0,01$ )

$\frac{\omega}{\omega_*}$	$\theta_{0+}$	
	приближенное решение	точное решение
0,2	0,77	0,91
0,4	0,56	0,8
0,6	0,4	0,65
0,8	0,26	0,32

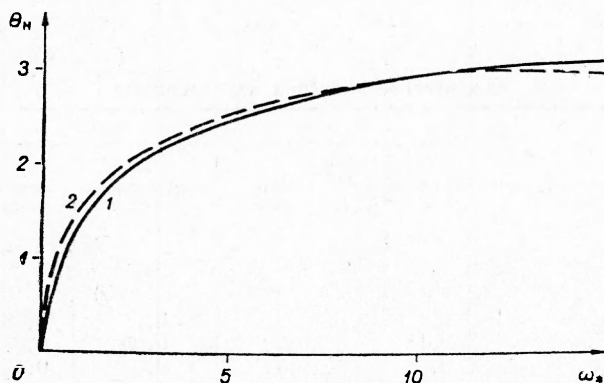


Рис. 4. Зависимость критической скорости охлаждения  $\omega_*$  от начальной температуры при  $\eta_0=0,01$ .  
1 — результат численного решения задачи; 2 — псевдоизометрическое приближение.

6. Количество разложившегося вещества в полностью прореагировавшей системе при  $\omega > \omega_*$  резко падает с увеличением  $\omega$  и уже, при  $\frac{\omega}{\omega_*} = 3$  равно 3—4%.

## Линейное охлаждение как метод экспериментального изучения теплового взрыва сильносамоускоряющихся реакций

Как известно из квазистационарной теории [3], выражение для периода индукции в статических условиях на пределе самовоспламенения для сильносамоускоряющихся реакций имеет вид:

$$t_* \approx \frac{e}{4} \frac{Q}{\alpha S/V} \frac{E}{RT_*^2} \left( \ln \frac{1}{\eta_0} - \frac{2}{e} \right).$$

Отсюда следует, что сильносамоускоряющиеся реакции характеризуются большой величиной периода индукции вблизи предела, что создает существенные трудности в экспериментальном определении параметров. Типичный пример:

$$Q = 10^3 \text{ кал/см}^3; \alpha \frac{S}{V} = 10^{-3} \text{ кал/см}^2 \text{ сек} \cdot \text{град.};$$

$$\frac{RT_*^2}{E} = 10^\circ\text{C}; \eta_0 = 10^{-3}; t_* \approx 5 \text{ сут.}$$

Критические условия в динамическом режиме охлаждения  $w_*(T_n)$  определяются значительно быстрее, чем в статическом, так как реакция протекает при более высоких температурах.

Возможность использования линейного охлаждения как метода определения  $T_*$  связана с установлением простой зависимости между  $T_*$  и  $w_*(T_n)$ . Такая зависимость была получена путем анализа критического условия  $\omega^*(\eta_0, \theta_n)$ . Как показали расчеты, эта зависимость в интервале  $0 < \theta_n < \theta_n^*(\eta_0)$  с удовлетворительной точностью

может быть аппроксимирована выражением  $\omega_* \approx a(\eta_0) \theta_n^2$  или в размерном виде

$$\frac{w_*}{k_0 e^{-E/RT_*}} \cdot \frac{E}{RT_*^2} = a(\eta_0) \left[ \frac{E}{RT_*^2} (T_n - T_*) \right]^2.$$

Зависимость  $a(\eta_0)$  приведена в табл. 3. Для данного вещества в конкретных геометрических и теплофизических условиях (при  $\alpha \frac{S}{V} = \text{const}$ )  $T_n = T_* + \text{const} \sqrt{w_*}$ .

Таким образом, критическое условие при линейном охлаждении в координатах  $T_n \div \sqrt{w_*}$  представляет собой прямую, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, выражает искомую критическую температуру  $T_*$ .

Произведем грубую оценку коэффициента эффективности динамического метода  $n$ -величины, показывающей во сколько раз продолжительность эксперимента по определению  $T_*$  в динамических условиях меньше, чем в статических. Полагая, что для нахождения критических значений параметров как в статическом режиме  $T_*$ , так и в динамическом ( $w_*$  при  $T_n = \text{const}$ ) требуется одинаковое количество опытов и учитывая, что для расчета  $T_*$  необходимо два значения  $w_*$ , соответствующих разным  $T_n$ , можно получить

$$n \approx \frac{a(\eta_0) \ln \left( \frac{1}{\eta_0} - \frac{2}{e} \right)}{\frac{1}{\theta_{n1}} + \frac{1}{\theta_{n2}}}.$$

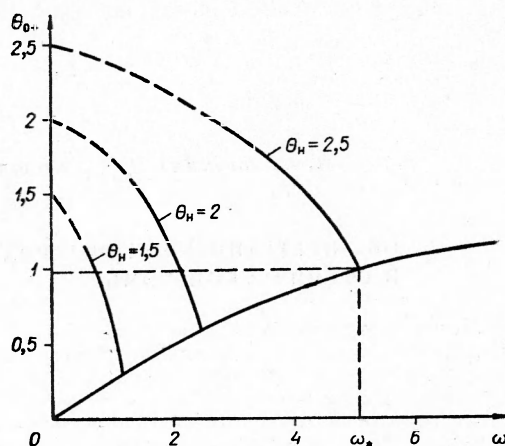


Рис. 5. Зависимость  $\theta_{0+}$  от  $\omega$  для различных начальных температур при  $\eta_0=0,01$ .  
1 —  $\theta_n=0,25$ ; 2 —  $\theta_n=2$ ; 3 —  $\theta_n=1,5$ .

0 <  $\theta_n < \theta_n^*(\eta_0)$  с удовлетворительной точностью

Таблица 3

Зависимость $a(\eta_0)$			
$\eta_0$	0,07	0,01	0,001
$a$	1,23	0,51	0,31

Расчеты показывают, что для  $\eta_{11} = 10^{-3} \div 10^{-5}$ ,  $\theta_{11} = 2 \div 5$ ,  $n = 2 \div 3$ , т. е. для сильно-самоускоряющихся реакций следует ожидать сокращения продолжительности эксперимента при использовании динамического метода в 2—3 раза. Для слабосамоускоряющихся реакций динамический метод неэффективен.

Авторы благодарят А. С. Уколова за некоторые расчеты, проведенные в работе.

Поступила в редакцию  
23/XI 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Мержанов, А. Г. Струнина. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1.
2. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев. ПМТФ, 1964, 3.
3. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. ЖФХ, 1960, 34, 10.

УДК 541.126

**В. С. Бабкин, Л. С. Козаченко**  
(Новосибирск)

#### ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЯХ ПРИ ВЗРЫВАХ В СФЕРИЧЕСКОЙ БОМБЕ

Метод взрыва в сферической бомбе не получил еще широкого распространения в физико-химических исследованиях, но рядом преимуществ привлекает внимание исследователей. Примеры успешного применения метода для определения теплоемкостей, теплот диссоциации и образования энергий химических связей и других термодинамических величин показывают его перспективность в области высоких температур [1, 2]. В последние годы интенсивно развивается теория самого процесса сгорания в сферической бомбе и расчетных методов определения различных характеристик горения, особенно нормальной скорости распространения пламени [3]. Преимущество метода определения нормальной скорости в сферической бомбе постоянного объема перед другими методами состоит в том, что в результате одного взрыва можно получить большую информацию о зависимости нормальной скорости как от температуры, так и от давления.

Во всех случаях применения метода взрыва предполагается адиабатический характер процесса. В действительности это предположение никогда не выполняется. Различные энергетические потери — охлаждение газа стенками бомбы, излучение, потери тепла на электродах зажигания и другие — приводят, например, к тому, что экспериментально определяемое конечное давление взрыва практически всегда меньше теоретического. Поэтому для получения достаточно надежных данных опыты проводятся в условиях с минимальными энергетическими потерями (использование бомбы большого объема, тщательная центровка искры зажигания и т. д.) и, с другой стороны, вводятся различные теоретические поправки на потери, причем в основу расчета кладутся серьезные предположения, так как вопрос об источниках и относительной роли энергетических потерь еще не решен.

В. Ф. Байбус и В. А. Медведев [4, 5] на основе обзора опытных данных и специальных опытов пришли к выводу, что энергетические потери в результате неполного сгорания смеси в пристеночном слое могут быть весьма существенными. Теплоты образования ряда фторзамещенных метана, определенные авторами, с учетом потерь на недогорание, согласуются с данными, полученными другими методами.

Суть явления недогорания заключается в следующем. При приближении пламени к стенке бомбы потери тепла приводят к его затуханию, поскольку скорость теплоотвода от пламени падает с температурой сильнее, чем скорость теплоотвода. При этом реакция прекращается на некотором расстоянии от стенки и, таким образом, образуется пристеночный слой, в котором сосредоточивается большая доля исходной смеси, если учесть, что на последней стадии горения свежая смесь имеет максимальную плотность. Явление по своей природе аналогично образованию «мертвой зоны» над краем бунзеновской горелки.

Принимая предположение о доминирующей роли недогорания смеси в пристеночном слое в общих энергетических потерях, можно получить простые соотношения для определения поправки к экспериментально наблюдаемому конечному давлению.