

УДК 536.46

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В БИНАРНЫХ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЯХ

В. Ю. Филимонов¹, К. Б. Кошелев²¹Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038 Барнаул
vyfilimonov@rambler.ru²Институт водных и экологических проблем СО РАН, 656038 Барнаул, koshelevkb@mail.ru

Исследованы процессы саморазогрева в бинарных гомогенных смесях на основе анализа фазовых траекторий на плоскости скорость разогрева — температура. Предложенный подход позволяет определить характерные области протекания экзотермических реакций на параметрической диаграмме критериев Тодеса — критериев Семенова. Установлены обобщенные строгие критерии вырождения теплового взрыва для реакций с низкой энергией активации и реакций с низким тепловым эффектом при любых порядках реакций. Определена аппроксимирующая формула зависимости критерия Тодеса от критерия Семенова для расчета критических условий теплового взрыва вплоть до полного его вырождения в реакциях порядков, больших (или равных) единицы. Установлен критерий применимости классической теории теплового взрыва как частного случая предложенной модели. Рассмотрена диаграмма критических параметров во введенных новых переменных для выполнения прогнозирования и управления кинетикой саморазогрева смесей.

Ключевые слова: саморазогрев, фазовые траектории, тепловой взрыв, бинарные смеси, вырождение, критические условия.

DOI 10.15372/FGV20150604

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день теория теплового взрыва (ТВ) в гомогенных, экзотермически реагирующих системах является хорошо изученным разделом химической физики. Теория основана на представлениях, развитых в классических работах Н. Н. Семенова, О. М. Тодеса, Д. А. Франк-Каменецкого [1–3]. В основе теории лежит ряд физически корректных упрощающих предположений: 1) в предвоспламенительный период выгорания компонентов мало, следовательно, кинетическое торможение продуктами реакции практически не влияет на критические условия воспламенения; 2) энергия активации и тепловой эффект реакции должны быть значительными, для того чтобы саморазогрев системы происходил со всеми признаками ТВ. Математически эти условия определяются малостью критериев Тодеса и Аррениуса, а критические условия ТВ характеризуются невозможностью теплового равновесия между реагирующей системой и окружающей средой. Однако совершенно очевидно, что класс экзотермически реагирующих систем весьма широк и разнообразен. Существуют системы, для которых основные положения

классической теории ТВ неприменимы, однако экзотермические реакции в такого рода системах происходят со всеми признаками ТВ. Существуют промежуточные (тлеющие) режимы реакций с низкой скоростью тепловыделения, которые также не описываются в рамках классической теории. Таким образом, не ясно, насколько именно малыми должны быть критерии Тодеса и Аррениуса, чтобы основные упрощающие положения теории Семенова оставались справедливыми. Следовательно, возникает вопрос о границах применимости указанной теории, для чего необходима разработка более общей модели, в рамках которой классическая теория ТВ является частным случаем. Последнее связано с серьезными математическими трудностями, поскольку строгое рассмотрение задачи предполагает анализ многопараметрической системы нелинейных уравнений теплового баланса и кинетики выгорания, для которой не существует стационарных решений. В общем случае критические условия должны определяться уравнением, связывающим параметры Тодеса, Семенова, Аррениуса и порядок реакции. Другим важным вопросом является вопрос о вырождении ТВ. Очевидно, что в рамках классической модели он не может

быть решен, поскольку упрощающие предположения классической теории исключают вырожденные режимы разогрева. Поэтому вопрос о вырождении ТВ на сегодняшний день может быть проанализирован только с применением численных методов. При этом необходимо заметить следующее. Традиционно условия вырождения связывают с низкой энергией активации реакции и области вырождения рассматривают на параметрической плоскости критерий Годеса — критерий Аррениуса [4]. Вместе с тем вырождение ТВ возможно и в случае слабоэкзотермических реакций (тлеющие режимы), при этом энергия активации может быть существенной, однако ТВ невозможен при любой иницирующей температуре окружающей среды. Этот вопрос остается неизученным.

Следует заметить, что, несмотря на широкое применение численных методов к задачам горения в последние десятилетия, эти методы не могут дать наглядного, всеобъемлющего и целостного представления о многообразии режимов разогрева, параметрических границах областей этих режимов, критических условиях и условиях вырождения ТВ. В случае этих четырех перечисленных независимых параметров и двух переменных (температура и глубина превращения) развитие концептуальных представлений, охватывающих весь спектр возможных режимов саморазогрева, с использованием численных методов вряд ли возможно, хотя бы потому что (как уже указывалось) критическое условие ТВ предполагает объединение четырех независимых параметров в одно уравнение.

Прежде всего, следует понимать, что отсутствие стационарного решения уравнения теплового баланса не может быть критерием ТВ при строгом рассмотрении задачи, поскольку стационарное состояние невозможно с учетом расхода реагентов. Авторами [5] было предложено рассматривать появление точек перегиба на фазовой траектории в плоскости температура — концентрация как переход к режиму самоускорения реакции при разогреве (появление участка положительной выпуклости на траектории) с учетом выгорания реагентов. Математически это определялось условием касания траектории и изоклины перегибов в указанной плоскости. Задачу удалось решить аналитически для реакций любого порядка в асимптотическом приближении равенства нулю критерия Аррениуса. В работе [6] аналитическое решение было найдено для реакций

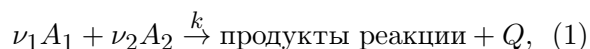
первого порядка при любом значении критерия Аррениуса, при этом удалось построить соответствующие интегральные многообразия и разделить «быстрые» и «медленные» режимы реакции. Однако в работе [7] было показано, что найденные критерии являются надкритическими: переход к прогрессирующему режиму саморазогрева (тепловой взрыв) происходит раньше появления точек перегиба на траектории в фазовой плоскости температура — концентрация. Как строго показано в исследовании [8], в реальной ситуации условия ТВ соответствуют одновременному появлению двух точек перегиба на плоскости температура — время (термограмме). Детальный сравнительный анализ этих условий проведен в работах [9–11] с использованием численного анализа.

Для анализа структур термограмм в [12] было предложено перейти к рассмотрению фазовой плоскости скорость разогрева — температура. По изложенным выше соображениям, это удобнее для анализа критических условий, поскольку точки пересечения фазовой траектории с изоклиной экстремумов на данной плоскости и будут определять точки перегиба на соответствующих термограммах. В работе [13] рассмотрены более общие критерии ТВ для реакций произвольного порядка и проведен количественный анализ на примере конкретных систем. В [14] на основе развитых представлений исследованы концентрационные пределы воспламенения для бимолекулярных реакций при произвольном (нестехиометрическом) соотношении начальных концентраций реагентов. Однако в приведенных исследованиях использовалось асимптотическое приближение равенства нулю критерия Аррениуса.

В настоящей работе предлагается обобщенный подход к анализу процессов саморазогрева как для пиролизических реакций первого порядка, так и для реакций любого порядка в двухкомпонентных гомогенных смесях.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Анализируются экзотермические реакции



где A_1 , A_2 — компоненты, ν_1 , ν_2 — стехиометрические коэффициенты, Q — тепловой эффект реакции. В условиях отсутствия свобод-

ной конвекции при идеальном смешении реагентов и стехиометрическом составе смеси система уравнений теплового баланса и закона действующих масс в безразмерном виде может быть записана следующим образом [15]:

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta}{d\tau} &= (1-y)^n \exp \frac{\Theta}{1+\beta\Theta} - \delta\Theta, \\ \frac{dy}{d\tau} &= \gamma(1-y)^n \exp \frac{\Theta}{1+\beta\Theta}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\Theta = E(T - T_0)/RT_0^2$ — безразмерная температура; T_0 — начальная температура смеси (температура окружающей среды); E — энергия активации реакции; $\beta = RT_0/E$ — критерий Аррениуса; $\tau = t/t_{ad}$ — безразмерное время; $t_{ad} = cRT_0^2 \exp(E/RT_0)/QE k_0 [A_{02}]^{\nu_1} [A_{01}]^{\nu_2}$ — характерное время адиабатического разогрева системы; $[A_{01}]$, $[A_{02}]$ — начальные молярные концентрации реагентов; $\delta = \alpha SRT_0^2 \exp(E/RT_0)/VQk_0 E [A_{01}]^{\nu_1} [A_{02}]^{\nu_2}$ — критерий Семенова; k_0 — предэкспонент; $\gamma = cRT_0^2/QE [A_{01}]$ — критерий Тодеса; $y = ([A_{01}] - [A_1])/[A_{01}]$ — глубина превращения компонента A_1 ; α — коэффициент теплоотдачи; V — объем реакционного сосуда; S — площадь поверхности, ограничивающей реагирующую смесь; c — удельная объемная теплоемкость смеси.

В общем случае к факторам, способствующим замедлению саморазогрева, следует отнести торможение продуктами реакции, которое растет с ростом критерия Тодеса γ , теплоотвод, скорость которого повышается с увеличением критерия Семенова δ , а также кинетические факторы, связанные с ростом порядка реакции $n = \nu_1 + \nu_2$ и критерия Аррениуса β . Таким образом, режимы экзотермической реакции характеризуются четырьмя независимыми параметрами: n , β , γ , δ . Число n , вообще говоря, является положительным рациональным числом. При этом система (2) зачастую используется и при анализе гетерогенных реакций [16]. Следует напомнить, что с точки зрения классической теории условие $\gamma \ll 1$ определяет условие $y \ll 1$ за предвоспламенительный период, что позволяет исключить второе уравнение из системы (2). С учетом условия $\beta \ll 1$, которое определяет высокую энергию активации реакции, основными асимптотическими приближениями теории ТВ являются $\gamma = 0$, $y = 0$, $\beta = 0$. Это дает возможность

перейти к рассмотрению уравнения теплового баланса и определению критических условий из условия невозможности стационарных решений первого из уравнений (2), которые, как известно, имеют вид [3]

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = 0, \quad \frac{d}{d\Theta} \left(\frac{d\Theta}{d\tau} \right) = 0, \quad \Theta = 1, \quad \delta = e. \quad (3)$$

Выразив y из первого уравнения системы (2) и подставив во второе, после преобразований получаем

$$\begin{aligned} \xi \frac{d\xi}{d\Theta} &= \frac{\xi(\xi + \Theta)}{(1 + \beta\Theta)^2} - \\ &- \xi - \eta(\xi + \Theta)^{2-1/n} \exp \frac{\Theta}{n(1 + \beta\Theta)}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\xi = (1/\delta)d\Theta/d\tau$, $\eta = \gamma n \delta^{-1/n}$. Начальное условие

$$\Theta = 0, \quad \xi = 1/\delta. \quad (5)$$

Уравнение (4) описывает фазовые траектории на плоскости ξ - Θ (скорость разогрева — температура). Из уравнения следует, что динамика скорости разогрева определяется конкуренцией трех факторов: химическая реакция (первое слагаемое), теплоотвод (второе слагаемое) и кинетическое торможение продуктами (третье слагаемое). В связи с этим поведение фазовой траектории может быть немонотонным. Следуя [13], проанализируем структуру изоклин экстремумов фазовой траектории $\xi_e(\Theta)$:

$$\begin{aligned} \xi_e(\xi_e + \Theta) - \xi_e(1 + \beta\Theta)^2 - \eta(1 + \beta\Theta)^2 \times \\ \times (\xi_e + \Theta)^{2-1/n} \exp[\Theta/n(1 + \beta\Theta)] = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

На рис. 1 представлены изоклины экстремумов (6) для реакций первого порядка, при различных значениях параметров η и β . Негладкая изоклина *bac* соответствует классической теории ТВ при $\eta = 0$, $\beta = 0$. Таким образом, в переменных ξ_e , Θ классическое критическое условие $\Theta = 1$, $\xi = 0$ есть не что иное, как точка седловой бифуркации, которая распадается на изолированные решения 1–3 при $\eta > 0$. Следовательно, η является параметром, разрушающим бифуркацию. Таким образом, семейства $\xi_e(\Theta)$ — это сечения седловой поверхности $\eta(\xi_e, \Theta)$ плоскостями $\eta = \text{const}$. Как видно на рисунке, рост параметров η , β приводит к росту ординат точек минимума на изоклине и

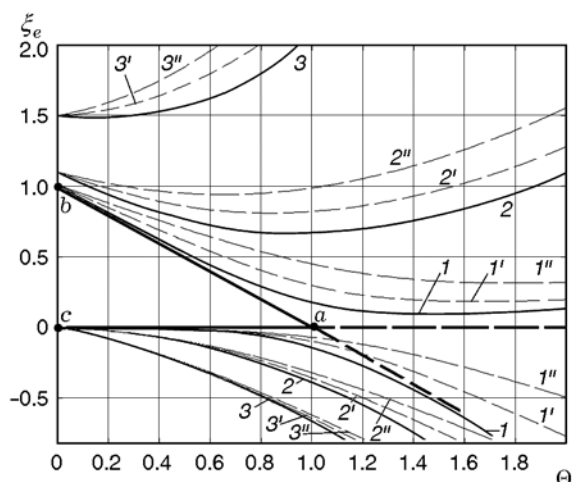


Рис. 1. Структура изоклин экстремумов (6) для реакций первого порядка:

1 — $\eta = 0.01$, $\beta = 0$; 1' — $\eta = 0.01$, $\beta = 0.08$;
 1'' — $\eta = 0.01$, $\beta = 0.16$; 2 — $\eta = 0.1$, $\beta = 0$;
 2' — $\eta = 0.1$, $\beta = 0.08$; 2'' — $\eta = 0.1$, $\beta = 0.16$;
 3 — $\eta = 0.5$, $\beta = 0$; 3' — $\eta = 0.5$, $\beta = 0.08$; 3'' —
 $\eta = 0.5$, $\beta = 0.16$

их смещению влево вплоть до полного исчезновения. Для качественного понимания особенностей тепловых режимов реакции следует рассмотреть структуру фазовых траекторий и их расположение относительно изоклин экстремумов (рис. 2). Режим *a* является нижним температурным режимом и характеризуется высокой скоростью теплоотвода от реакционной поверхности. Воспламенением считается переход от режима *a* к режиму *b* через точку *C* горизонтального касания изоклины и фазовой траектории. При этом в интервале $1/\delta - A$ (траектория *b*) теплоотвод все еще значительный, и второе слагаемое в (6) превалирует. В интервале *A*–*B* доминирует первое слагаемое и наблюдается рост скорости разогрева по причине арениусовского тепловыделения от реакции. Однако правее точки *B* доминирует третье слагаемое, которое определяет кинетическое торможение продуктами реакции. С уменьшением параметра δ происходит переход от режима *b* к режиму *c*. При этом исчезает низкотемпературная точка перегиба *A*. Следовательно, влияние теплоотвода мало и режим *c* можно рассматривать как квазиadiaбатический, который характеризуется единственной высокотемпературной точкой перегиба. Критическое условие перехода *b* → *c* очевидно:

$$1/\delta \geq \xi_0, \quad (7)$$

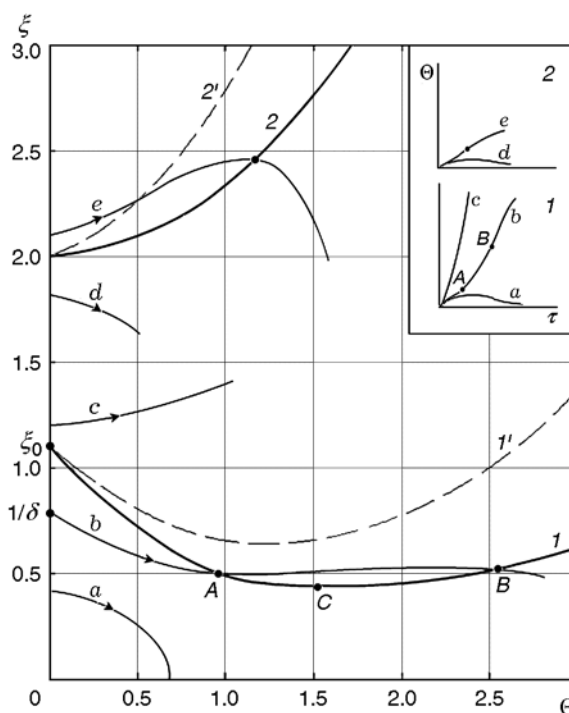


Рис. 2. Изоклины экстремумов (1, 2) и фазовые траектории (*a*–*e*) вблизи критических условий (представленные схематично) для реакций второго порядка:

1 — $\eta = 0.1$, $\beta = 0$; 1' — $\eta = 0.1$, $\beta = 0.08$; 2 —
 $\eta = 1$, $\beta = 0$; 2' — $\eta = 1$, $\beta = 0.08$

где ξ_0 — ордината изоклины экстремумов (6), $\xi_0 = \xi_e$ ($\Theta = 0$). Проведенный анализ справедлив при наличии точки минимума на изоклине. Однако возможны и качественно другие переходы, типа *d* → *e* (см. рис. 2), которые характерны для больших значений критерия γ при отсутствии минимума на изоклине. Завершая общий анализ, необходимо заметить, что в данном случае влияние параметра β на структуру изоклин (как следует из рис. 2) существенно. А именно, если для изоклины 1 ($\beta = 0$) критические условия реализуются в точке *C*, то для изоклины 1' ($\beta = 0.08$) они не имеют места, что вносит погрешность в определение температуры воспламенения и критических условий.

ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА

Из вышеизложенного следует, что ключевым вопросом в отношении качественных особенностей структуры траекторий является наличие или отсутствие точки минимума на изоклине экстремумов. Очевидно, условие исчезновения точки минимума на изоклине имеет

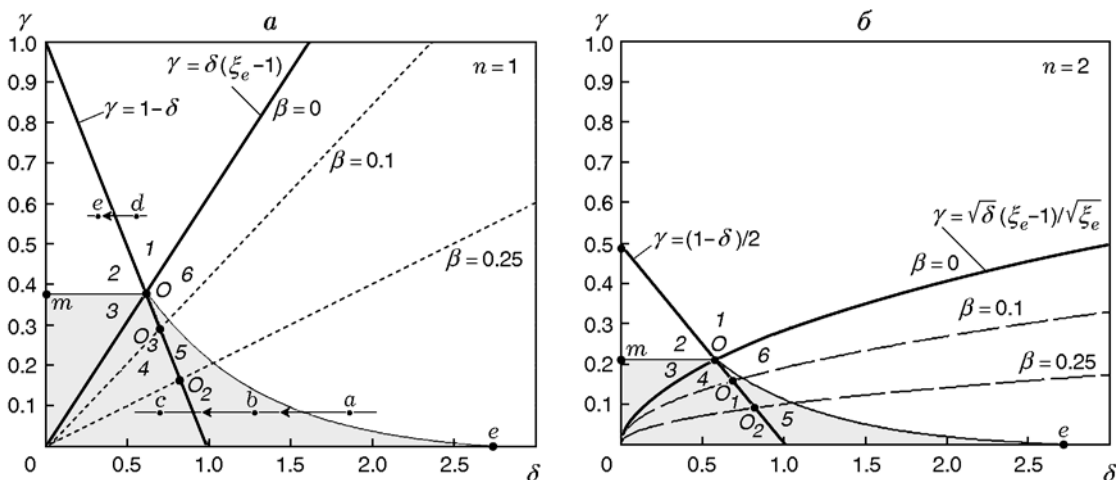


Рис. 3. Параметрические диаграммы режимов саморазогрева для реакций первого (а) и второго (б) порядков при различных значениях параметра Аррениуса:

стрелки указывают переходы между режимами саморазогрева, которые представлены на рис. 2; демаркационная линия критических условий Oe , разделяющая режимы a и b , проведена схематически

вид

$$\left. \frac{d\xi_e}{d\Theta} \right|_{\Theta=0} = 0. \quad (8)$$

Из уравнений (6), (8) после некоторых преобразований получаем уравнения

$$\gamma(\xi_e, \delta) = (1/n)\delta^{1/n}\xi_e^{1/n-1}(\xi_e - 1), \quad (9)$$

$$\xi_e = \frac{2 - n + \sqrt{n^2 + 4n + 8\beta n(2n - 1)}}{2(1 + 2\beta n)},$$

которые совпадают с полученными в [13] при $\beta = 0$. Таким образом, условие существования минимума на изоклине, а следовательно, реализации воспламенения по типу перехода $a \rightarrow b$ (см. рис. 2) имеет вид $\gamma < \gamma(\xi_e, \delta)$. Рассмотрим переход типа $d \rightarrow e$. Для ординат изоклин при $\Theta = 0$ из выражения (6) получаем уравнение

$$\xi_0 - \eta\xi_0^{1-1/n} = 1. \quad (10)$$

Переход $d \rightarrow e$ происходит при условии (7). Из (7), (10) следует условие перехода

$$\gamma = (1 - \delta)/n, \quad (11)$$

которое было получено в [13], оно не зависит от критерия β . Таким образом, уравнения (9), (11) разбивают параметрическую плоскость на характерные области (рис. 3). Затемненные области на рисунке соответствуют режимам взрывного протекания реакций или областям быстрого разогрева при $\beta = 0$. Демаркационные ли-

нии Oe (схематически показанные на рис. 3) разделяют режимы a и b и определяют критические условия воспламенения. Подробное описание особенностей саморазогрева в пронумерованных областях дано в [12, 13].

На рис. 4 приведены результаты численного расчета системы (2) для переходов, представленных на рис. 3,а. На термограмме в режиме b (область 5) отчетливо наблюдаются две точки перегиба A и B (см. рис. 2). В квази-адиабатическом режиме c точка перегиба очень близка к точке максимума. Очевидно, переход $d \rightarrow e$ нельзя отнести к тепловому взрыву вследствие сильного влияния кинетического торможения (большие значения параметра γ). В режиме e перегиб на термограмме очень слабо выражен. Поэтому области 1, 2 на рис. 3 определяют вырожденные режимы.

Из рис. 3 видно, что рост параметра β приводит к сжатию зоны быстрого разогрева и расширению областей тлеющих режимов 1, 6. К такому же результату приводит и рост порядка реакции. Как следует из (9), зона быстрого разогрева полностью исчезает при $\beta = 0.5$ вне зависимости от порядка реакции. Таким образом, при $\beta \geq 0.5$ возможны лишь переходы типа $d \rightarrow e$ с единственной точкой перегиба на термограмме. Расчет показывает, что эти режимы характеризуются медленными разогревом с очень слабо выраженным низкотемпературным перегибом на термограмме (см. рис. 2).

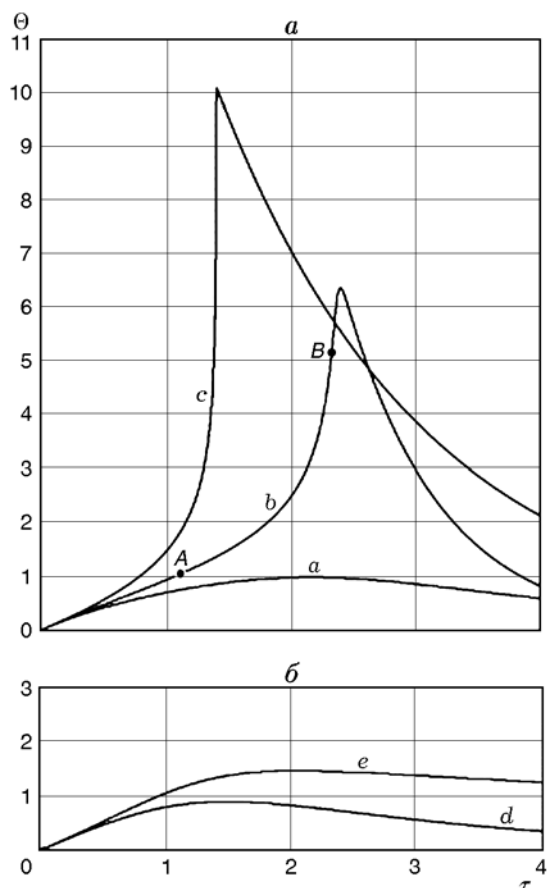


Рис. 4. Результаты численного расчета системы (2) для значений параметров, указанных точками на рис. 3, а (первый порядок реакции, А и В — точки перегиба)

УСЛОВИЯ ВЫРОЖДЕНИЯ

Из изложенного выше следует, что положение точек схождения режимов O_i (см. рис. 3) чрезвычайно важно, поскольку именно они определяют размеры характерных зон при деформации областей быстрого разогрева с изменением параметра Аррениуса и порядка реакции. Изменение параметров β , n приводит к движению точки $O(\gamma_0, \delta_0)$ в плоскости γ - δ , и соответствующая траектория этой точки будет разделять плоскость γ - δ на области вырожденных и невырожденных режимов (рис. 5). В случае, когда изображающая точка (либо траектория) находится в области III ($\gamma > \gamma_0$), ТВ не возможен ни при каких начальных температурах.

Координаты точки O определяются из совместного решения уравнений (9), (11):

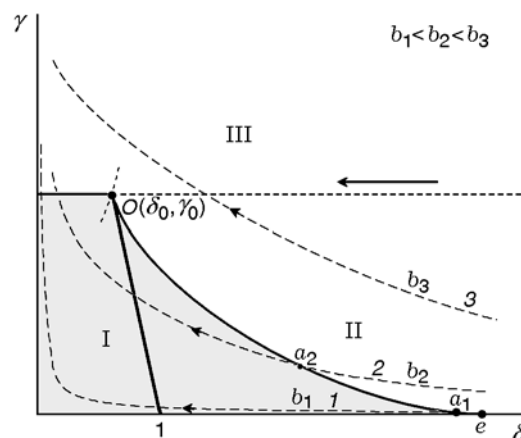


Рис. 5. Диаграмма характерных режимов саморазогрева:

I — зона быстрого разогрева, II — зона докритических режимов, III — зона вырожденных режимов; кривые 1–3 схематически определяют фазовые траектории (14) при изменении начальной температуры T_0 ; стрелками обозначено направление роста начальной температуры

$$\frac{n\gamma_0}{(1 - \gamma_0 n)^{1/n}} = \xi e^{1/n-1} (\xi e - 1), \quad (12)$$

$$\xi e = \frac{2 - n + \sqrt{n^2 + 4n + 8\beta n(2n - 1)}}{2(1 + 2\beta n)}.$$

Таким образом, система (12) дает уравнение $\gamma_0(\beta, n)$ огибающей точек O , которая разделяет плоскость γ - δ на области вырожденных и невырожденных режимов саморазогрева. Следует заметить, что традиционно условия вырождения рассматривают как зависимость $\gamma(\beta)$ для данного порядка реакции с точки зрения невозможности протекания реакции в режиме ТВ. Такая зависимость, построенная по результатам расчета (12), представлена на рис. 6. В классических работах [6, 17] в качестве критерия перехода от невырожденных режимов к вырожденным (и наоборот) рассматривалось появление точки перегиба на зависимости максимальной температуры от критерия Семенова при различных значениях критерия Тодеса. Задача решалась численно. Плоскость γ - β при этом условно разделялась на три характерные зоны по степени выраженности саморазогрева. В отношении полученных результатов необходимо заметить следующее. При $\gamma \geq \gamma_0/3$ точки перегиба на термограмме действительно зачастую сложно наблюдать

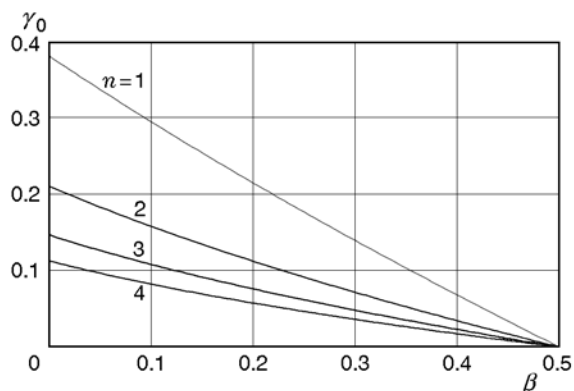


Рис. 6. Зависимость критерия Годеса от критерия Аррениуса (12) в условиях вырождения ТВ при различных порядках реакции (области вырождения находятся над кривыми)

визуально. Однако, строго говоря, они существуют, что следует непосредственно из рис. 2, поскольку до момента исчезновения точки минимума на изоклине (точка O) переход к воспламенению возможен только как переход к режиму с двумя экстремумами (перегибами на термограмме), и никак иначе. Эти точки можно обнаружить методами численного анализа. Именно поэтому при строгом рассмотрении результаты расчета условий вырождения оказались завышенными по сравнению с результатами, представленными в [6] (см. рис. 6). Зависимость, полученная в [6], также близка к линейной, и эффективные наклоны рассчитанных зависимостей практически одинаковы (реакции первого порядка). В данном случае предложенное в [6] условное разделение на зоны вырождения можно рассматривать в интервалах $0 < \gamma < \gamma_0/3$, $\gamma_0/3 < \gamma < \gamma_0$, $\gamma > \gamma_0$, при этом, строго говоря, область вырождения — $\gamma > \gamma_0$. Из предложенной аналитической модели следует, что критерий вырождения необходимо трактовать гораздо шире и задача, на самом деле, более сложная и многомерная. На рис. 7 представлены зависимости критерия Годеса от порядка реакции n и критерия Семенова δ . Видно, что в диапазоне $\beta = 0.1 \div 0.5$ условия вырождения существенно зависят от критерия Аррениуса и величину β уже нельзя рассматривать в качестве поправки.

Необходимо заметить, что в рассмотренном случае вырожденные режимы определяются слабой зависимостью скорости реакции от температуры. Поэтому параметры β , n следует отнести к кинетическим факторам вырожде-

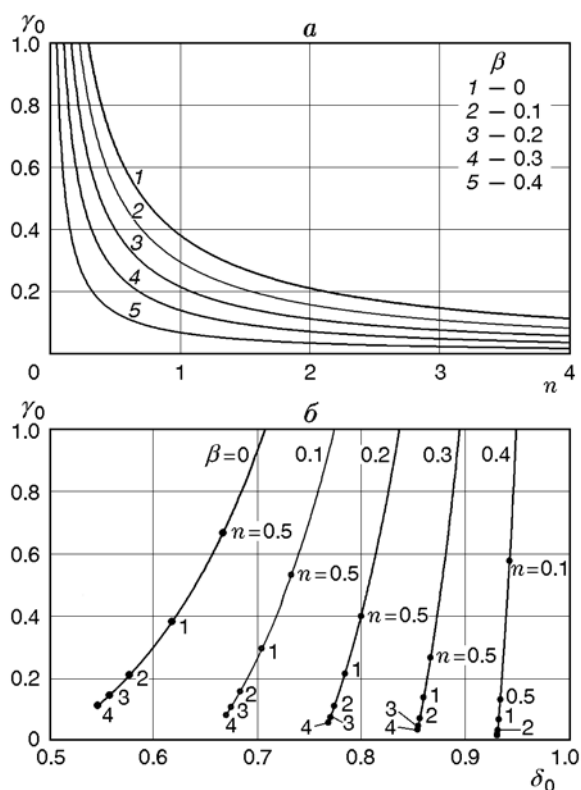


Рис. 7. Зависимости критерия Годеса от порядка реакции n при различных значениях критерия Аррениуса (a) и от критерия Семенова (огibaющая точек O , рис. 5) при различных порядках реакции (b) (области вырождения находятся над кривыми)

ния. В то же время (см. рис. 6, 7) вырождение ТВ возможно в случае $\beta = 0$ и может быть не связано с малой величиной энергии активации.

Для подробного анализа вопроса обратимся к представлению критериев Годеса и Семенова через размерные параметры:

$$\gamma = \frac{cRT_0^2}{QE[A_{01}]}, \quad (13)$$

$$\delta = \frac{\alpha SRT_0^2}{QVEk_0[A_{01}]^{\nu_1}[A_{02}]^{\nu_2}} \exp \frac{E}{RT_0}.$$

Из выражений (13) следует, что для данной реагирующей системы управляющими являются параметры: 1) начальная температура T_0 ; 2) условия теплоотдачи $\alpha S/V$; 3) исходные концентрации реагентов $[A_{01}]$, $[A_{02}]$. Выражая начальную температуру из первого уравнения (13), найдем связь между критериями Семенова и Годеса:

$$\delta = \gamma z \exp \frac{b}{\sqrt{\gamma}}, \quad (14)$$

где

$$z = \frac{\alpha S}{ck_0 V A_{01}^{v_1-1} A_{02}^{v_2}}, \quad b = \sqrt{\frac{cE}{QR}}. \quad (15)$$

Зависимость (14) накладывает дополнительные условия на связь параметров δ , γ в условиях вырождения, которые в данном случае могут быть записаны в виде

$$z_0 = [1/\gamma_0(\beta, n) - n] \exp[-b/\sqrt{\gamma_0(\beta, n)}]. \quad (16)$$

Как следует из (16), с ростом параметра b область невырожденных режимов $z < z_0(\beta, n, b)$ сужается, при этом область вырождения остается ограниченной и при $\beta = 0$ (см. рис. 7). Из уравнения (15) следует, что рост параметра b может быть связан с уменьшением теплового эффекта реакции, при этом энергия активации может быть достаточно большой. Таким образом, уменьшение теплового эффекта реакции должно компенсироваться либо снижением скорости теплоотдачи, либо ростом концентраций реагентов для того, чтобы остаться на границе существования ТВ. Следовательно, условие (16) можно рассматривать как термодинамическое условие вырождения (в отличие от рассмотренного выше кинетического).

Итак, обобщенные условия вырождения ТВ имеют вид

$$\gamma = \gamma_0(\beta, n), \quad z = z_0(\beta, n, b). \quad (17)$$

При этом при $\beta \geq 0.5$ любые режимы разогрева являются вырожденными ($\gamma_0 \rightarrow 0$, $z_0 \rightarrow 0$).

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

Критические условия ТВ следует трактовать как условия пересечения фазовой траекторией $\gamma(\delta)$ границ зоны быстрого разогрева. Согласно (13)–(15) возможны различные типы траекторий изображающей точки в плоскости. Движение в горизонтальном направлении возможно при постоянстве температуры внешней среды и изменении условий теплоотдачи и концентраций реагентов посредством варьирования параметра z при $\gamma = \text{const}$ (см. рис. 5, горизонтальная стрелка). Переход в зону быстрого разогрева происходит при уменьшении скорости теплоотвода и с ростом концентраций

компонентов (например, путем изотермического сжатия системы). Другой характерной траекторией является зависимость (14) при изменении начальной температуры T_0 при заданном значении z (траектории 1–3 на рис. 5). Особенности поведения этих траекторий проанализированы в [12, 13]. На рис. 5 они представлены схематически, и в данном случае критические условия определяются координатами точек a_1 , a_2 . Из рис. 5 и уравнений (13)–(15) следует, что для данной системы попасть в зону быстрого разогрева при изменении управляющих параметров можно только через правую границу зоны Oe . Для этого наличие минимума на изоклине (см. рис. 2) должно рассматриваться как необходимое условие:

$$\frac{d\xi}{d\Theta} = 0, \quad \frac{d^2\xi}{d\Theta^2} = 0. \quad (18)$$

В терминах новых переменных классическое условие ТВ (3) выглядит следующим образом:

$$\xi = 0, \quad \frac{d\xi}{d\Theta} = 0. \quad (19)$$

Причем условия (18) асимптотически переходят в (19) при $\eta \rightarrow 0$ (см. рис. 1). Условия (19) являются необходимыми и достаточными, поскольку в задачу входит одна переменная Θ и единственный параметр δ . Условия (18) являются необходимыми, но недостаточными, поскольку в задачу входят две переменные Θ , y . Эти условия получаются дифференцированием классических условий по температуре. Однако при строгом анализе условие (18) должно быть дополнено условием прохождения фазовой траектории через точку C (см. рис. 2). Тогда критические условия принимают вид

$$\gamma_{cr} = f(\delta, n, \beta). \quad (20)$$

В настоящей работе ограничимся рассмотрением реакций с высокой энергией активации. Для этого следует взять такой интервал изменения параметра β , в котором деформацией зоны быстрого разогрева (см. рис. 5) можно пренебречь для данного порядка реакции. Положение этой зоны однозначно определяется координатами точки O . Традиционно это условие задают в виде $\beta \ll 1$, однако анализ уравнений (12) требует его уточнения. А именно, для того чтобы пренебречь влиянием параметра β на положение точки O , необходимо выполнение неравенства

$$\beta \ll 1/2n. \quad (21)$$

В этом случае асимптотика $\beta = 0$ является корректной для расчета критических условий ТВ. Ситуацию в значительной мере упрощает тот факт, что демаркационная кривая критических условий Oe задана на конечном интервале $[\delta_0, e]$. Таким образом, достаточно подобрать аппроксимирующую функцию (20) на данном ограниченном интервале, которая бы хорошо соответствовала результатам численного анализа. Как показывает расчет, функцию (20) удобно разложить в ряд экспонент (ряд Дирихле [18]) на ограниченном интервале $[\delta_0, e]$ и представить в виде

$$\gamma_{cr}(n, \delta) = A_0(n) + \sum_i A_i(n) \exp[-\lambda_i(n)\delta], \quad (22)$$

где A_0, A_i, λ_i — параметры аппроксимации. Представление (22) удобно тем, что при $n \geq 1$ параметр λ_i слабо (как показывает численный расчет) зависит от порядка реакции, при этом $\lambda_i \approx 1.4$. Тогда выражение (22) можно значительно упростить:

$$\gamma_{cr}(n, \delta) = A_0 + A_1 \exp(-\lambda\delta). \quad (23)$$

С учетом граничных условий на интервале имеем $\gamma_{cr}(n, \delta_0) = \gamma_0, \gamma_{cr}(n, e) = 0$. Условие (23) запишется в виде

$$\gamma_{cr}(\delta, n) = \Gamma_1(n) \exp(-\lambda\delta) - \Gamma_2(n), \quad (24)$$

где

$$\Gamma_1(n) = \frac{\gamma_0(n, \beta)}{\exp[-\lambda\delta_0(n, \beta)] - \exp(-\lambda e)}, \quad (25)$$

$$\Gamma_2(n) = \Gamma_1(n, \beta) \exp(-\lambda e).$$

Уравнение (24) определяет трехмерную поверхность критических условий (20) при $\beta = 0$.

На рис. 8 представлены зависимость (24) и результаты численного расчета системы (2) для различных порядков реакции. Из сопоставления результатов следует, что в интервале $\gamma_{cr} < \gamma_0/3$ формула (24) соответствует результатам численного расчета с точностью до нескольких процентов. В интервале $\gamma_0/3 < \gamma_{cr} < \gamma_0$ расхождение растет, однако оно тем меньше, чем больше порядок реакции. В случае

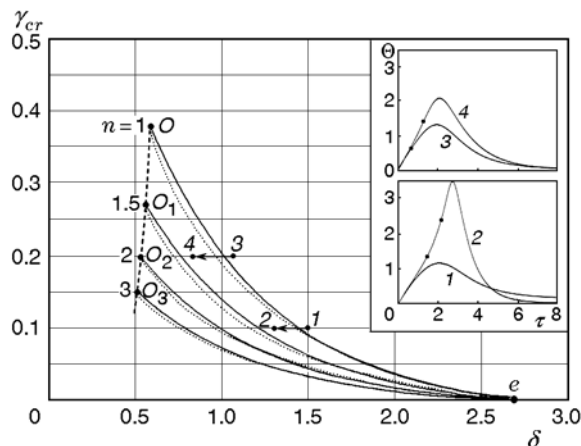


Рис. 8. Демаркационные линии критических условий Oe (см. рис. 5) реакций различных порядков:

пунктирные линии — результаты численного расчета системы (3) при $\beta = 0$, сплошные линии — расчет по аналитической формуле (24)

$n < 1$ параметр аппроксимации λ существенно зависит от порядка реакции. Демаркационные кривые $O_i e$ на рис. 8 можно условно разделить на два интервала. Первый из них, соответствующий малому расхождению расчетных и аналитических зависимостей, определяет невырожденные режимы ТВ. В этом случае переход из зоны докритических режимов в зону быстрого разогрева является жестким (переход $1 \rightarrow 2$, рис. 8) и характеризуется сильной чувствительностью системы к изменению параметров. При этом на термограммах отчетливо наблюдаются точки перегиба. В интервале $\gamma_0/3 < \gamma_{cr} < \gamma_0$ система значительно менее жесткая, при этом точки перегиба на термограммах визуально обнаружить сложно. Рост температуры близок к линейному, вплоть до максимальных значений. Эти режимы можно определить как квазивырожденные. При $\gamma > \gamma_0$ (вырожденные режимы) выпуклость термограмм на участке температурного роста всегда отрицательна. Следует заметить, что расчет зависимостей на пределе воспламенения проведен в работе [19] методом теории возмущений с учетом малости поправки к классическим условиям (3). Численный и приближенно-аналитический расчет этой зависимости выполнен в [9]. Однако и в том и в другом случае зависимость «обрывалась» как раз на границе области невырожденных режимов, при этом левая граница демаркационных

линий (точки O) никак не определялась. В данном случае зависимость (24) определена вплоть до вырождения ТВ в точке O .

Как уже указывалось, критические условия ТВ задаются пересечением траектории (14) с демаркационной кривой (24) (точка a_1 на рис. 5). Из (14), (24) следует, что параметр Семенова можно исключить из рассмотрения и получить выражение для критических условий $z_c(\gamma, b, n)$ в виде

$$z_c = \frac{1}{\lambda\gamma} \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{\gamma}}\right) \ln\left(\frac{\Gamma_1}{\gamma + \Gamma_2}\right). \quad (26)$$

СРАВНЕНИЕ С КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИЕЙ

С учетом (25) выражение (26) можно представить в виде

$$z_c = \frac{e}{\gamma} \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{\gamma}}\right) \left[1 - \frac{1}{\lambda e} \ln\left(\frac{\gamma}{\Gamma_2} + 1\right)\right] \approx \approx z_{cl} \left\{1 - \frac{\gamma}{\lambda e \Gamma_2} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\gamma}{\Gamma_2} + \dots\right]\right\}, \quad (27)$$

где

$$z_{cl} = (e/\gamma) \exp(-b/\sqrt{\gamma}) \quad (28)$$

— «классическое» значение критического параметра z (14) при $\delta = e$. Важно заметить, что выражение (28) можно рассматривать уже как первое приближение к расчету критических условий, учитывающее выгорание, поскольку условие $\delta = e$ получено в предположении $\gamma = 0$. Как следует из (27), теория Семенова является приближенно справедливой с точностью до членов первого порядка при выполнении условия

$$\gamma < \gamma^* = \lambda e \Gamma_2(n). \quad (29)$$

В противном случае ряд (27) расходится и теория Семенова неприменима. Следовательно, второе слагаемое в (27) определяет влияние выгорания на критические условия ТВ. Для сравнения с классической теорией перепишем уравнение (24):

$$\delta_c = e[1 - (1/\lambda e) \ln(\gamma/\Gamma_2(n) + 1)]. \quad (30)$$

Аналогичное уравнение для поправок на выгорание получено в классических работах [3, 20]. В частности, Д. А. Франк-Каменецким [3] было определено:

$$\delta_c \approx e[1 - 2.703(n\gamma)^{2/3}]. \quad (31)$$

На рис. 9 представлены зависимости (30), (31) для реакций первого и второго порядков. Видно, что результаты расчета близки для реакций первого порядка. Расхождение начинается при $\gamma \approx 0.06$, что приблизительно соответствует условию применимости классической теории (29) $\gamma^* \approx 0.076$. Как следует из результатов численного расчета, критическим является переход $a \rightarrow b$, переход $b \rightarrow c$ надкритический. В случае реакций второго порядка наблюдается существенное расхождение между зависимостями. Условие применимости классической теории (29) при этом дает меньшее значение критерия Тодеса: $\gamma^* \approx 0.03$. Очевидно, что переход $a \rightarrow b$ критический, переход $c \rightarrow d$ надкритический. Таким образом, поправки на выгорание, предложенные в рамках классиче-

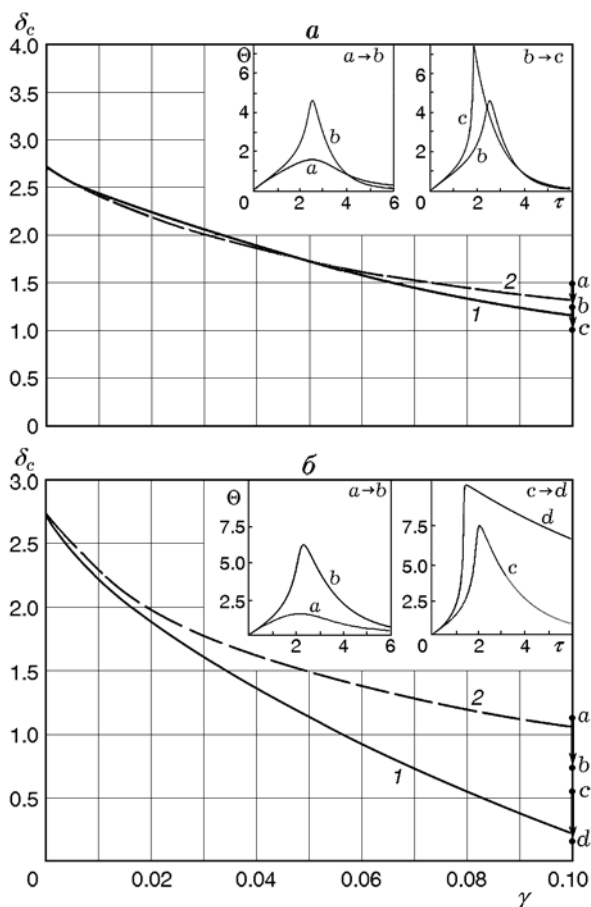


Рис. 9. Зависимость критического значения критерия Семенова от критерия Тодеса в реакциях первого (a) и второго (b) порядков: 1 — зависимость (31), 2 — зависимость (30)

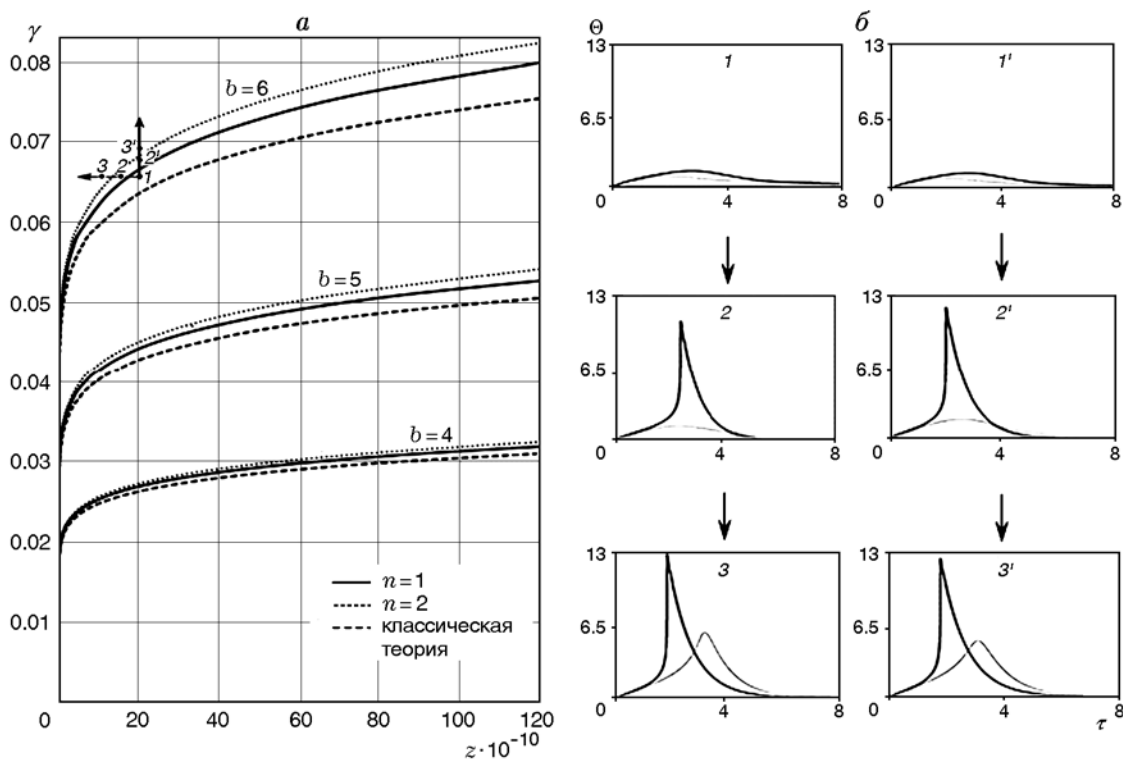


Рис. 10. Диаграммы критических параметров (26) при классических условиях ТВ, реакциях первого и второго порядков (а). Расчетные термограммы характерных переходов в область ТВ (б):

а — области выше кривых определяют условия реализации ТВ

ской теории, являются заниженными (надкритическими). Существенные расхождения начинаются при нарушении условия (29). Выражение (30) позволяет оценить относительное различие ζ между классической величиной критерия Семенова $\delta_{cl} = e$ и значением δ_c (30) на границе применимости классической теории: $\zeta = (e - \delta_c)/e = (1/\lambda e) \ln(\gamma/\Gamma_2 + 1)$. При $\gamma \approx \Gamma_2$ различие составляет $\zeta \approx 18\%$. Следовательно, в этом случае классическая теория существенно завышает значение критерия δ .

ДИАГРАММА КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Следует заметить, что параметрическая плоскость γ - z (зависимости (26), (27)) более удобна для анализа критических условий, чем плоскость γ - δ (см. рис. 3). Действительно, параметр γ в данной системе зависит только от температуры, но не зависит от условий протекания реакции. Напротив, параметр z определяет условия протекания реакции (размеры сосуда, условия теплоотвода, концентрации реагентов), но не зависит от температуры окружа-

ющей среды. Тогда изменение начальной температуры будет определять движение в вертикальном направлении (рис. 10) и изменение условий протекания реакции — в горизонтальном. В состоянии 1 критические условия выполнены согласно классической теории, однако в реальности этого не наблюдается (рис. 10, б). В состоянии 2 критические условия выполнены для реакций первого порядка, но не выполнены для реакций второго порядка. В состоянии 3 критические условия реализуются для реакций как первого, так и второго порядка. В случае $b = 4$ критические условия слабо зависят от порядка реакции и близки к классическим. С ростом параметра b (увеличением отношения E/Q) возрастает критическое значение параметра γ , поскольку при уменьшении теплового эффекта реакции должна увеличиваться иницирующая температура T_0 , что приводит ко все более существенному выгоранию в предвоспламенительный период. Вследствие этого различие между зависимостями растет, и всё большее значение приобретает закон, определяющий скорость выгорания реагентов в пред-

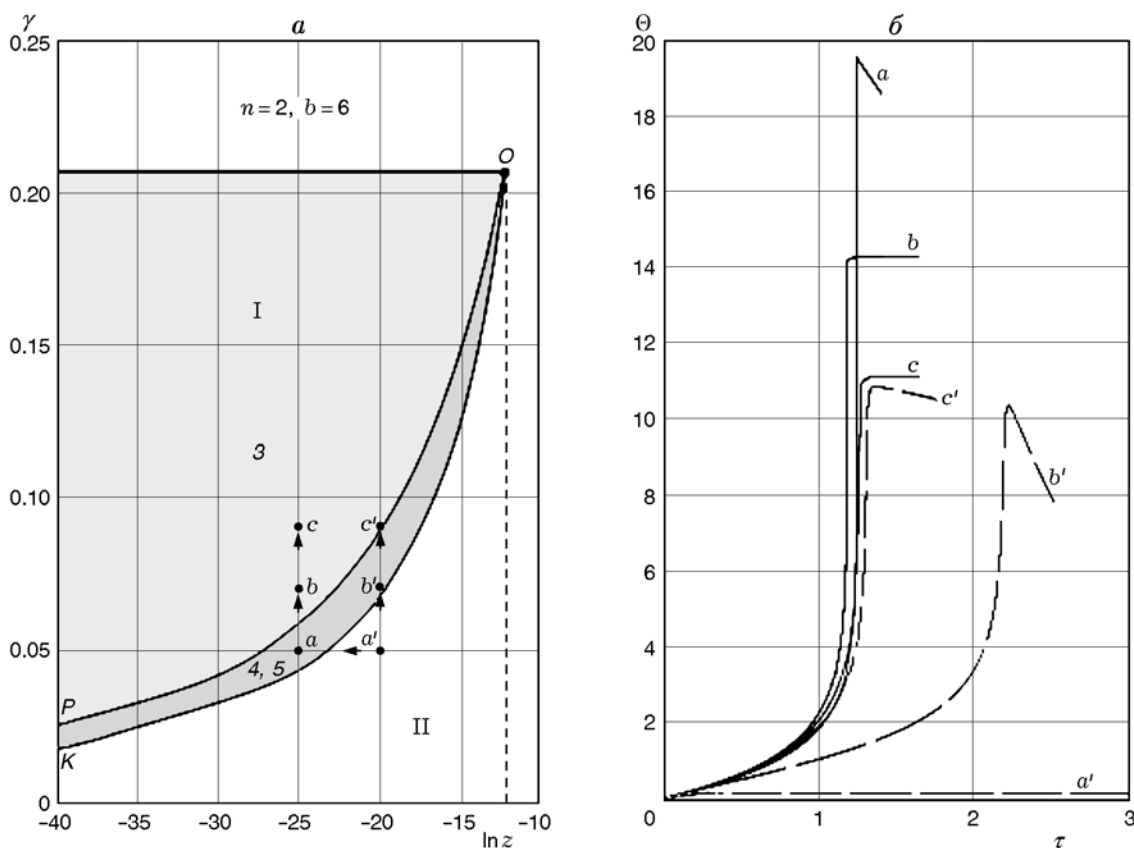


Рис. 11. Диаграмма критических параметров на плоскости γ - $\ln z$ для реакций второго порядка при $b = 6$ (а) и соответствующие термограммы (б):

I — зона быстрого разогрева, II — зона докритических разогревов (см. рис. 5), 3-5 — зоны характерных режимов разогрева (см. рис. 3, б)

воспламенительный период (порядок реакции). Предельное значение b (условие вырождения) определяется из соотношения (16).

ОБЩИЙ АНАЛИЗ ДИАГРАММ. МАРШРУТЫ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Диаграмма, представленная на рис. 10, охватывает узкий диапазон значений z и пригодна для анализа режимов в непосредственной близости к демаркационным линиям. Реальный же диапазон изменения параметра z существенно больше и составляет $z = 10^{-16} \div 10^{-8}$ для различных реакций.

На рис. 11 представлена диаграмма критических параметров для реакций второго порядка при $b = 6$ на плоскости γ - $\ln z$. Рассмотрим различные способы перехода в зону быстрого разогрева как пример управления режимами реакций и скоростью тепловыделения. Переход $a' \rightarrow a$ соответствует воспламенению в изотер-

мических условиях при изменении параметра z , при этом его необходимо уменьшить на два порядка (от $z = 2.06 \cdot 10^{-9}$ до $z = 1.4 \cdot 10^{-11}$). Последнее технически возможно в случае экзотермических реакций при постоянном объеме при увеличении концентраций реагентов путем повышения давления газовой смеси. Однако для перехода $a' \rightarrow b'$ требуется поднять температуру всего лишь на 10 % от начального значения T_0 . Переходы в горизонтальном направлении вправо могут соответствовать понижению давления или разбавлению смеси инертным компонентом при постоянном давлении. В этом случае (после перехода через вертикальную штриховую линию) дальнейший рост температуры не приведет к тепловому взрыву. Таким образом, смесь будет взрывобезопасной. Однако этот вопрос требует дополнительного анализа. В режиме a максимальная температура близка к адиабатической: $\Theta_{\max}^a = 19.5$ ($\Theta_{\max}^{ad} = 1/\gamma = 20$). В режимах b и c темпера-

тура практически соответствует адиабатической, однако в режиме b' максимальная температура значительно ниже, чем в режиме b , хотя значение критерия Тодеса одинаково: $\gamma = 0.07$. В режимах c' , c максимальные температуры близки и, как показывает расчет, при $\gamma = 0.1$ термограммы практически совпадают. Таким образом, в режимах c , c' инициирующая температура настолько высока, что теплоотвод перестает играть сколько-нибудь существенную роль и термограммы практически идентичны, несмотря на то что значения параметра z (условия теплоотвода) отличаются на два порядка. Дальнейший рост параметра γ приводит ко всё большему влиянию выгорания и понижению максимальной температуры. Следовательно, зону 3 можно характеризовать как зону существенного влияния выгорания реагентов в предвоспламенительный период, с одной стороны, с другой — как область, в которой кинетика разогрева не зависит от условий теплоотвода. Однако при меньших значениях γ режим b остается квазиадиабатическим, а режим b' уже является чувствительным к условиям теплоотвода. Сравнительно узкая зона 4, 5 характеризуется слабым влиянием выгорания, но существенным влиянием теплоотвода на критические условия. В этой зоне ТВ наиболее выражен.

Рассмотренные выше диаграммы критических параметров дают наглядное представление о возможности управления кинетикой саморазогрева для реакций, протекающих по схеме (1). Очевидно, для этого следует как можно точнее знать кинетические и теплофизические параметры смеси реагентов (13)–(15) для построения демаркационных линий OP , OK (см. рис. 11, а). Далее появляется возможность путем изменения температуры и давления смеси проводить синтез в требуемом режиме.

ВЫВОДЫ

На основе анализа фазовых траекторий процесса саморазогрева экзотермически реагирующих гомогенных смесей в плоскости скорость разогрева — температура установлены критерии вырождения и критические условия теплового взрыва. Для анализа указанных процессов предложено ввести новые термокинетические параметры. Критерии вырождения теплового взрыва имеют вид аналитических зависимостей, связывающих критерии Тодеса, Арениуса и порядок реакции. Для анализа кри-

тических условий при порядке реакции, большем или равном единице, предложено использовать аппроксимирующую формулу, связывающую критерии Семенова и Тодеса вплоть до вырождения теплового взрыва. На соответствующей параметрической диаграмме установлены характерные области протекания тепловых процессов и выделена область быстрого разогрева, в которой кинетика саморазогрева соответствует тепловому взрыву. Установлены границы применения классической теории теплового взрыва, и проведен сравнительный анализ результатов расчета критических условий с учетом поправки на выгорание в классической теории. Показано, что классическая теория может существенно завышать критические значения критерия Семенова. Для управления кинетикой экзотермических реакций предложен новый тип диаграмм критических параметров, которые позволяют прогнозировать особенности саморазогрева и указывать соответствующие маршруты реакции при изменении начальной температуры смеси (окружающей среды), условий теплоотвода и концентраций реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. О теории горения // Журн. рус. физ.-хим. о-ва. — 1928. — Т. 60. — С. 241–250.
2. Тодес О. М. Теория теплового взрыва // Журн. физ. химии. — 1939. — Т. 13, № 7. — С. 868.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.
4. Мержанов А. Г., Зеликман Е. Г., Абрамов В. Г. Вырожденные режимы теплового взрыва // Докл. АН СССР. — 1968. — Т. 180, № 3. — С. 639–642.
5. Adler J., Enig J. W. The critical conditions in thermal explosion theory with reactant consumption // Combust. Flame. — 1964. — V. 8. — P. 97–103.
6. Babushok V. I., Goldshtein V. M. Structure of thermal explosion limits // Combust. Flame. — 1988. — V. 72. — P. 221–224.
7. Shouman A. R. A review of one aspect of the thermal-explosion theory // J. Eng. Math. — 2006. — V. 56. — P. 179–184.
8. Shouman A. R., El-Sayed S. A. Accounting for reactant consumption in the thermal explosion problem. Part I: Mathematical foundation // Combust. Flame. — 1992. — V. 88. — P. 321–344.
9. Shouman A. R., El-Sayed S. A. Accounting for reactant consumption in the thermal explosion

- problem. Part II: A direct solution with application to the Frank-Kamenetskii problem // *Combust. Flame.* — 1997. — V. 108. — P. 361–368.
10. **Shouman A. R., El-Sayed S. A.** Accounting for reactant consumption in the thermal explosion problem. III. Criticality conditions for the Arrhenius problem // *Combust. Flame.* — 1998. — V. 113. — P. 212–223.
 11. **Shouman A. R., El-Sayed S. A.** Accounting for reactant consumption in the thermal explosion problem. Part IV: Numerical solution of the Arrhenius problem // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 117. — P. 422–428.
 12. **Филимонов В. Ю.** Тепловые режимы разогрева для гомогенных экзотермических реакций первого порядка // *Физика горения и взрыва.* — 2012. — Т. 48, № 4. — С. 68–75.
 13. **Filimonov V. Yu.** Thermal modes of monomolecular exothermic reactions: Two-dimensional model // *Combust. Flame.* — 2013. — V. 160. — P. 539–545.
 14. **Filimonov V. Yu.** Thermal modes of bimolecular exothermic reactions: Concentration limits of ignition // *Combust. Flame.* — 2014. — V. 161. — P. 1172–1179.
 15. **Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г.** Теория теплового взрыва от Н. Н. Семенова до наших дней // *Хим. физика.* — 1996. — Т. 15, № 6. — С. 3–43.
 16. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
 17. **Перегудов А. Н., Гонтковская В. Т.** Определение границ области вырождения теплового взрыва // *Докл. АН.* — 1997. — Т. 357, № 4. — С. 498–500.
 18. **Леонтьев А. Ф.** Ряды экспонент. — М.: Наука, 1976.
 19. **Kassoy D. R., Linan A.** The influence of reactant consumption on the critical conditions of thermal explosion // *J. Appl. Math.* — 1978. — V. 31. — P. 99–112.
 20. **Gray P., Lee P. R.** Thermal explosions and the effect of reactant consumption on critical conditions // *Combust. Flame.* — 1965. — V. 9. — P. 201–203.

Поступила в редакцию 24/VI 2014 г.