Физика горения и взрыва

4

1966 г.

УДК 536.46

(Москва)

К ТЕОРИИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА САМОУСКОРЯЮЩИХСЯ РЕАКЦИЙ

В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов

Тепловой взрыв самоускоряющихся реакций впервые рассмотрен в работе Тодеса и Мелентьева [1]. Основная особенность теплового взрыва этих реакций — наличие квазистационарного теплового режима предвзрывного процесса — легла в основу приближенной квазистационарной теории теплового взрыва [2—4], хорошо описывающей явление вблизи предела самовоспламенения.

В настоящей работе исследуется более общая, нежели в [1], нестационарная система уравнений теплового взрыва для автокаталитической реакции 1-го порядка с целью:

1) проведения анализа нестационарных эффектов, накладывающихся на квазистационарную картину и выяснения их влияния на характеристики теплового взрыва;

2) исследования закономерностей перехода от квазистационарного режима к адиабатическому;

3) выяснения влияния условий теплообмена на критическое условие и период индукции.

Исследование проводилось путем численного решения задачи на электронной вычислительной машине.

Исходная система уравнений, хорошо известная в теории теплового взрыва, в безразмерных величинах имеет вид:

$$\gamma \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = (\eta + \eta_0)(1 - \eta) \exp \frac{\theta}{1 + \beta \theta} + \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{n}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right),$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = (\eta + \eta_0)(1 - \eta) \exp \frac{\theta}{1 + \beta \theta}. \qquad (1)$$

Граничные условия:

$$\xi = 0 \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0, \quad \xi = 1 \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = -\mathrm{Bi}\, \theta.$$

Начальные условия:

$$\tau = 0, \quad \theta = 0, \quad \eta = 0.$$

Безразмерные переменные:

$\theta = \dfrac{E}{RT_0^2}(T - T_0)$ — разогрев;

$\xi = \dfrac{x}{r}$ — координата;

$\tau = k_0 t \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)$ — время.

Безразмерные параметры:

$\delta = \frac{Q k_0 E r^2}{\lambda R T_0^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)$ — критерий Франк-Каменецкого;

$\mathrm{Bi} = \frac{\alpha r}{\lambda}$ — критерий Био;

$\beta = \frac{RT_0}{E}$; $\gamma = \frac{c\rho}{Q} \cdot \frac{RT_0^2}{E}$;

$\eta_0 = \frac{k_{01}}{k_0} \exp\left(-\frac{E_1 - E}{RT}\right)$ — критерий автокаталитичности[1].

Обозначения: T — температура в зоне реакции; T_0 — температура окружающей среды; η — глубина превращения (относительная концентрация продуктов реакции); x — пространственная координата; r — характерный размер области; t — время; Q — тепловой эффект реакции (на единицу объема); k_{01}, E_1 — предэкспонент и энергия активации мономолекулярной константы скорости реакции; k_0, E — предэкспонент и энергия активации автокаталитической константы; λ — коэффициент теплопроводности вещества; c — удельная теплоемкость; ρ — плотность; α — коэффициент теплоотдачи от внешней поверхности в окружающую среду; n — коэффициент формы ($n=0$ для плоской, $n=1$ для цилиндрической и $n=2$ для сферической формы).

Детальное рассмотрение аналогичной системы уравнений для случая простых реакций сделано в работе [5]. Анализ системы (1) показывает, что зависимость $\theta_m(\delta)$ (θ_m — максимальный разогрев), как и в случае простых реакций, имеет плавный вид (рис. 1), что влечет за собой выводы, аналогичные сделанным в [5]. В качестве критического значения параметра δ наиболее целесообразно выбрать, как и для простых реакций, значение $\delta_{кр}$, соответствующее перегибу кривой $\theta_m(\delta)$. Что касается периода индукции, то решение системы (1) показало (рис. 2), что даваемое в квазистационарной теории определение периода индукции как времени предвзрывного квазистационарного протекания реакции довольно хорошо совпадает с определением периода индукции ($\tau_{инд}$) по времени достижения максимума скорости неизотермической реакции.

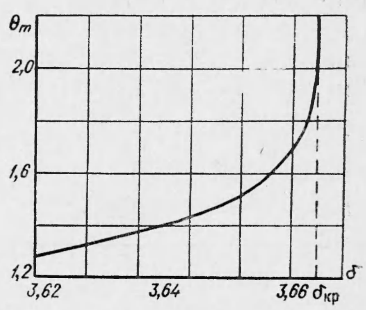

Рис. 1. Зависимость $\theta_m(\delta)$ для случая $n=1$, $\eta_0=0{,}01$, $\gamma=0{,}005$, $\beta=0$, $\mathrm{Bi}=2$.

Физически это обусловлено тем, что времена нестационарных процессов (установление квазистационарного режима, нестационарное развитие взрыва) малы по сравнению с длительностью квазистационарного режима. Это определение, по-существу, совпадает с классическим (время достижения максимального предвзрывного разогрева $\theta_{кр}$, получаемого в стационарной теории для реакции нулевого порядка[2]) вследствие того, что нарушение квазистационарного режима происходит при $\theta = \theta_{кр}$.

[1] Строго говоря, η_0 не является параметром, так как зависит от температуры в зоне реакции; однако, влияние η_0 существенно только на начальной стадии реакции, когда разогрев мал и изменение температуры можно не учитывать [1].

[2] Напомним [6, 7], что при $\mathrm{Bi} \to 0$ $\theta_{кр} \to 1$, при $\mathrm{Bi} \to \infty$ $\theta_{кр} = 1{,}19$ для $n=0$, $\theta_{кр}=1{,}39$ для $n=1$ и $\theta_{кр}=1{,}61$ для $n=2$. При произвольном Bi $\theta_{кр}$ является функцией как критерия Bi, так и формы [8, 9].

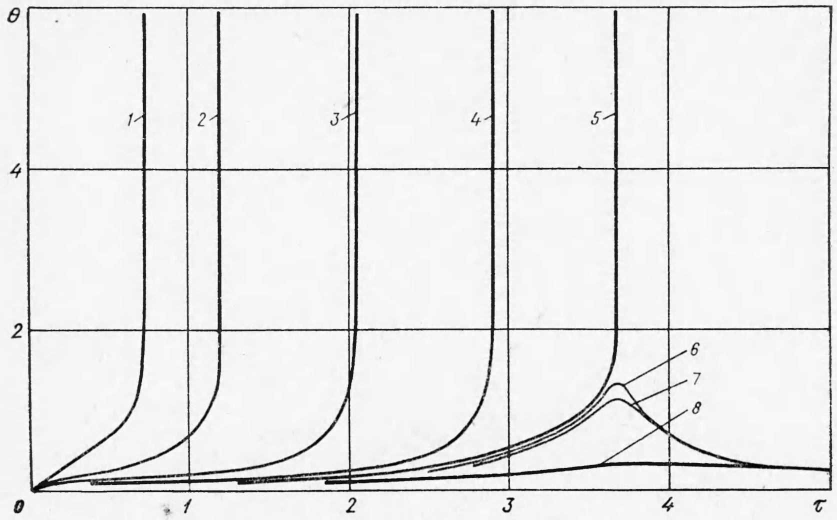

Рис. 2. Зависимость $\Theta(\tau)$ в центре для различных δ ($n=0$, $\eta_0=0{,}01$, $\beta=0$, $\gamma=0{,}005$, $\mathrm{Bi}=\infty$).
1 — $\delta=50$; *2* — $\delta=25$; *3* — $\delta=10$; *4* — $\delta=5$; *5* — $\delta=3{,}56$; *6* — $\delta=3{,}54$; *7* — $\delta=3{,}5$; *8* — $\delta=2$.

В табл. 1 $\tau_{инд}$ сопоставлен с $\tau_{\theta кр}$ — временем достижения $\theta_{кр}$ при различных удалениях от предела. Расхождение времен увеличивается с удалением от предела, что понятно с позиций квазистационарной теории: удаление от предела ухудшает квазистационарность процесса и увеличивает долю времени, в течение которого процесс протекает нестационарно. Неприемлемость классического определения периода индукции для простых реакций [5] связана с тем, что в этом случае весь процесс от начала до конца протекает нестационарно.

Таблица 1

Сопоставление $\tau_{инд}$ $\tau_{\theta кр}$ для случая $n=0$, $\eta_0=0{,}01$, $\mathrm{Bi}=\infty$, $\gamma=0{,}005$, $\beta=0$, $\delta_{кр}=3{,}55$

δ	$\tau_{инд}$	$\tau_{\theta кр}$	$\Delta\tau/\tau_{инд}$, %
5	2,90	2,85	1,8
10	2,06	2,00	2,9
15	1,65	1,59	3,6
25	1,22	1,15	5,8
50	0,75	0,68	9,4

Для самоускоряющихся реакций, как и для простых, наблюдается рост периода индукции $\tau_{инд}$ при $\delta \to \delta_{кр}$ (как при увеличении, так и при уменьшении δ).

На рис. 3 изображена картина нестационарного «всплеска» на фоне общей квазистационарной тенденции к уменьшению периода индукции. Квазистационарная теория, естественно, нестационарный «всплеск» не описывает. Следует отметить, что для самоускоряющихся реакций этот эффект выражен значительно слабее, чем для простых, и не играет существенной роли. При определении критического периода индукции $\tau_{кр}$ целесообразно этот эффект исключить, т. е. использовать $\tau_{инд}(\delta)$ без «всплеска» (точка *A* на рис. 3). Определенная таким образом величина $\tau_{кр}$ соответствует расчету на основе квазистационарной теории, а также способу нахождения $\tau_{кр}$ из эксперимента (как среднее из двух близких опытов, соответствующих взрывному и невзрывному протеканию реакции). Подчеркнем, что $\tau_{кр}$ при исследовании теплового взрыва самоускоряющихся реакций в отличие от случая простых реакций является очень удобной характеристикой и используется при обработке экспериментальных данных (см., например, [10, 11].

Перейдем теперь к рассмотрению характеристик $\delta_{кр}$ и $\tau_{инд}$. Было показано [1], что критическое условие для автокаталитической реакции имеет такой же вид, как и для реакции нулевого порядка, если вместо константы скорости реакции подставить выражение для максимальной скорости автокаталитической реакции в изотермических условиях. В соответствии с этим по аналогии с выражением для критического условия в случае простых реакций [5] можно записать:

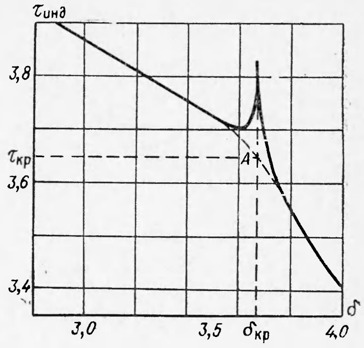

Рис. 3. Зависимость $\tau_{инд}$ (Δ) для случая $n=1$, $\eta_0=0{,}01$, $\gamma=0{,}005$, $\beta=0$, $\mathrm{Bi}=2$.

$$\delta_{кр} = \frac{4\delta_n}{(1+\eta_0)^2} \cdot \varphi(\mathrm{Bi}) \cdot f(\beta), \qquad (2)$$

где

$$\varphi(\mathrm{Bi}) = \frac{\mathrm{Bi}}{2}\left(\sqrt{\mathrm{Bi}^2+4} - \mathrm{Bi}\right) \exp \frac{\sqrt{\mathrm{Bi}^2+4} - \mathrm{Bi} - 2}{\mathrm{Bi}};$$

$$f(\beta) = 1+\beta;\ \delta_0 = 0{,}88;\ \delta_1 = 2;\ \delta_2 = 3{,}32.$$

Выражение (2) было подтверждено численным интегрированием общей системы (1). Функции $\varphi(\mathrm{Bi})$ и $f(\beta)$, как и предполагалось при записи выражения (2), в пределах точности счета носят универсальный характер и не зависят от вида кинетических кривых и формы. Расчеты показали, что зависимостью $\delta_{кр}$ от γ в пределах точности счета можно пренебречь, что соответствует представлениям Франк-Каменецкого [7] и выводам квазистационарной теории [2, 3].

В табл. 2 приведены результаты численных расчетов, подтверждающие правильность формулы (2).

Таблица 2

Сравнение расчета по формуле (2) с результатами численных расчетов на электронно-вычислительной машине

n	Bi	η_0	$\gamma \cdot 10^3$	$\beta \cdot 10^2$	$\delta_{кр}$ по (2)	$\delta_{кр}$ (машинный счет)	$\frac{\Delta\delta}{\delta}$, %
0	1	10^{-2}	10	1	1,03	1,04	1,0
0	5	$5 \cdot 10^{-3}$	1	3	2,51	2,53	0,8
0	∞	$5 \cdot 10^{-3}$	5	0	3,48	3,57	2,5
0	∞	10^{-5}	5	0	3,52	3,62	3
0	∞	10^{-2}	5	0	3,44	3,55	3,1
1	0,1	10^{-2}	1	3	0,29	0,29	0
1	0,5	10^{-2}	5	0	1,28	1,26	1,6
1	2	10^{-5}	0	5	3,90	3,95	1,3
1	5	10^{-2}	5	0	5,66	5,51	0,9
1	20	$5 \cdot 10^{-3}$	10	1	7,25	7,5	3,4
1	∞	$5 \cdot 10^{-3}$	5	0	7,92	8,05	1,5
2	1	10^{-5}	0	1	3,85	3,75	2,8
2	5	10^{-2}	5	0	9,08	8,83	2,9
2	10	$5 \cdot 10^{-3}$	10	3	11,20	11,60	3,4
2	∞	10^{-2}	5	0	13,00	13,40	3,0

Характерная зависимость $\tau_{\text{инд}}(\Delta)$, где $\Delta = \frac{\delta}{\delta_{\text{кр}}}$, приведена на рис. 4. Как видим, эта зависимость (кривая *1*)[1] имеет две асимптоты — квазистационарную (кривая *2*) при $\Delta \to 0$ и адиабатическую (кривая *3*) при $\Delta \to \infty$. Уравнения асимптот известны: квазистационарная асимптота из работ [3, 4], а адиабатическая — из работы Тодеса и Мелентьева [1].

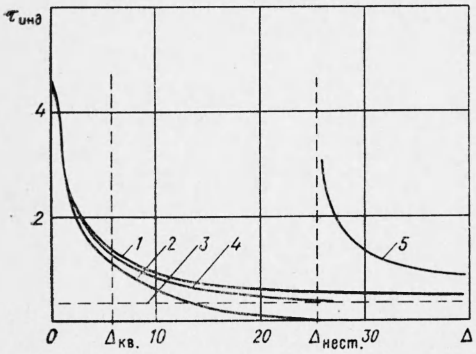

Рис. 4. Зависимость $\tau_{\text{инд}}(\Delta)$ для случая $n=0$, $\text{Bi}=\infty$, $\gamma=0{,}005$). $\eta_0=0{,}01$.

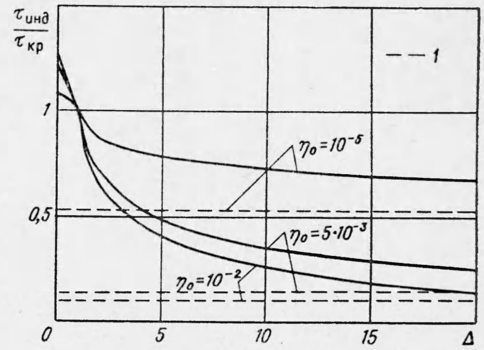

Рис. 5. Зависимость $\tau_{\text{инд}}(\Delta)$ для различных η_0 ($n=0$, $\text{Bi}=\infty$, $\gamma=0{,}005$).
1 — адиабатические асимптоты.

Точные расчеты подтвердили вывод квазистационарной теории о том, что в интервале $0 < \Delta < \Delta_{\text{кв}}$ квазистационарное приближение хорошо описывает явление. Величина $\Delta_{\text{кв}}$ является условной границей квазистационарного режима, полученной с учетом критерия квазистационарности [3]

$$\Delta_{\text{кв}} = \frac{e\,(1+\eta_0)^2 \exp\left(-\dfrac{1}{1+\gamma/0{,}05\,\eta_0}\right)}{4\eta_0 \cdot (1+\gamma\,/\,0{,}05\,\eta_0)}.$$

По мере увеличения Δ отклонение истинной кривой *1* от квазистационарной *2* увеличивается, что связано не только с ухудшением квазистационарности, но и с увеличением роли времени нестационарного протекания реакции при $\theta > \theta_{\text{кр}}$. Об этом свидетельствует сравнение кривых *1* и *2* с кривой *4*, построенной по результатам численного счета и выражающей время достижения предвзрывного разогрева $\theta_{\text{кр}}$. Чем больше Δ, тем слабее роль изотермического самоускорения (так как уменьшается глубина предвзрывной реакции), тем сильнее проявляются нестационарные факторы. При $\Delta = \Delta_{\text{нест}} = \frac{(1+\eta_0)^2}{4\eta_0}$ специфика самоускорения исчезает [3] (в этой точке квазистационарная кривая обращается в нуль) и процесс определяется начальной скоростью реакции. Однако вблизи $\Delta_{\text{нест}}$ самоускорение все еще существенно, так как именно благодаря самоускорению отсутствует резкое увеличение $\tau_{\text{инд}}$ при $\Delta \to \Delta_{\text{нест}}$. Для иллюстрации на рис. 4 приведена кривая *5*, рассчитанная по формуле (4.1) из работы [5] для реакции первого порядка и построенная с учетом масштабно-координатных изменений. При $\Delta \geqslant \Delta_{\text{нест}}$ $\tau_{\text{инд}}$ мало отличается от $\tau_{\text{ад}}$. Отметим, что конкретный вид кривых $\frac{\tau_{\text{инд}}}{\tau_{\text{кр}}} = f(\Delta)$ существенно зависит от величины η_0 и очень слабо —

[1] Кривая *1* получена численным интегрированием общей системы уравнений (1).

от всех остальных параметров (табл. 3 и рис. 5). Как видно из табл. 3, зависимость от n и Bi значительно слабее, чем для простых реакций [5], следовательно, для исследования теплового взрыва самоускоряющихся реакций можно с большим основанием использовать усредненную систему уравнений.

Таблица 3

Значения $\tau_{инд}$ при различных Δ, n, Bi для $\eta_0=0{,}01$, $\gamma=0{,}005$, $\beta=0$

Δ	n = 0	1						2	
	Bi = 5	Bi = 0,01	0,1	0,5	2	5	10	Bi = 5	5
1,5	2,80	2,83	2,83	2,83	2,80	2,79	2,78	2,78	2,76
4,0	1,71	1,73	1,73	1,73	1,70	1,69	1,69	1,68	1,68
10,0	0,96	0,99	0,99	0,98	0,95	0,94	0,93	0,93	0,88

Из рис. 5 видно, что с уменьшением η_0 величины $\frac{\tau_{инд}}{\tau_{кр}}$ и $\frac{\tau_{ад}}{\tau_{кр}}$ приближаются к единице. При очень малых η_0 (т. е. при очень большом изотермическом самоускорении) роль теплового самоускорения становится незначительной, картина теплового взрыва вырождается и закономерности воспламенения определяются изотермическими факторами.

Поступила в редакцию
9/IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. *О. М. Тодес, П. В. Мелентьев.* ЖФХ, 1940, **14**, 8.
2. *А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий.* Докл. АН СССР, 120, 5.
3. *А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий.* ЖФХ, 1960, **34**, 10.
4. *С. И. Худяев.* Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1.
5. *В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев.* ПМТФ, 1964, **3**.
6. *Н. Н. Семенов.* УФН, 1940, **23**, 3.
7. *Д. А. Франк-Каменецкий.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
8. *В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов.* Докл. АН СССР, 1958, **120**, 6.
9. *P. H. Thomas.* Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, 421.
10. *А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Ф. И. Дубовицкий.* Докл. АН СССР, 1959, **128**, 6.
11. *В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов.* ЖФХ, 1964, **38**, 11.