

УДК 536.46

## ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ. КРИТЕРИИ И КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

В. Ю. Филимонов, К. Б. Кошелев

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038 Барнаул  
vyfilimonov@rambler.ru, koshelevkb@mail.ru

Предложен новый критерий теплового взрыва в экзотермически реагирующих системах для случая произвольных одностадийных превращений. Метод расчета основан на анализе уравнения максимальных температур, полученного для закрытых систем с учетом потребления реагентов. Показано, что зависимость максимальной температуры от параметров Семенова и Тодеса носит характер бистабильности и критические условия определяются условиями экстремумов на соответствующих параметрических диаграммах. Проведен расчет демаркационных линий воспламенения на параметрической плоскости критерий Тодеса — критерий Семенова для экзотермических реакций второго порядка. Сравнение численных и аналитических расчетов показало их удовлетворительное согласие.

Ключевые слова: тепловой взрыв, потребление реагентов, максимальная температура, бистабильность, критические условия.

DOI 10.15372/FGV20170506

### ВВЕДЕНИЕ

Основным приближением классической теории теплового взрыва (ТВ) является пренебрежение выгоранием компонентов экзотермической реакции в период предварительного разогрева [1]. В этом случае кинетическое торможение продуктами реакции не оказывает никакого влияния на критические условия ТВ и структура кинетической функции не принимается во внимание. Однако класс экзотермически реагирующих систем чрезвычайно широк и разнообразен. Кроме того, зачастую важно уметь рассчитывать критические условия для систем, разбавленных продуктом реакции или инертным компонентом (так называемое «мягкое» горение [2]), либо для газовых смесей, находящихся при пониженном давлении, чтобы проводить реакцию в управляемом режиме. Быстрое развитие экспериментальных исследований в области гетерогенного горения конденсированных систем (в частности, механически активированных смесей) требует развития теоретических представлений о процессах воспламенения низкокалорийных смесей с ано-

мально низкой энергией активации реакции [3]. Указанные системы занимают промежуточное положение между «быстрыми» и вырожденными режимами реакций.

Существующие на сегодняшний день модели расчета критических условий, учитывающие выгорание реагентов, основаны на так называемом методе интегральных многообразий [4–7], суть которого сводится к определению поправок к классическим условиям ТВ для гомогенных смесей методом теории возмущений. Вместе с тем, как показано в работах [8, 9], полученные результаты корректны лишь в ограниченной области параметров, вблизи классических условий (когда характерное время формирования продукта реакции значительно превосходит характерное время тепловыделения). Таким образом, теория воспламенения требует развития новых методов, основанных на иных соображениях, которые были бы применимы в более широком интервале параметров.

В настоящей работе методом последовательных приближений для интегральных уравнений получено уравнение максимальных температур в области низкотемпературных режимов экзотермических реакций. Показано, что невозможность существования таких режимов можно рассматривать как асимптотическое условие воспламенения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 11.1085.2017/4.6.

© Филимонов В. Ю., Кошелев К. Б., 2017.

## 1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Обобщенная система уравнений динамики разогрева и формирования продукта синтеза для одностадийных реакций (в термически безградиентной постановке, при наличии внешнего источника нагрева) выглядит следующим образом [10]:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{d\tau} &= w + \varphi(y) \exp\left[\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right] - \delta\theta, \\ \frac{dy}{d\tau} &= \gamma\varphi(y) \exp\left[\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right]. \end{aligned} \quad (1)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0: \quad \theta = 0, \quad y = y_0.$$

Здесь  $\theta = (E/RT_0^2)(T - T_0)$  — безразмерная температура реакции,  $0 \leq y \leq 1$  — глубина превращения реакции,  $\varphi(y)$  — кинетическая функция,  $\gamma$  — критерий Годеса (отношение характерного времени тепловыделения к характерному времени формирования продукта),  $\delta$  — критерий Семенова (отношение характерного времени тепловыделения к характерному времени теплоотвода),  $T_0$  — начальная температура реакции,  $E$  — энергия активации,  $w = W/W_0$  — отношение мощности внешнего источника нагрева к мощности тепловыделения от химической реакции при температуре  $T_0$ ,  $\beta = RT_0/E$  — критерий Аррениуса. Конкретный вид параметров  $\gamma$ ,  $\delta$  зависит от специфики экзотермической реакции (вида кинетической функции). Например, для наиболее изученных гомогенных реакций  $n$ -го порядка  $\gamma = cRT_0^2/QEA_{01}$ ,  $\delta = \alpha SRT_0^2 \exp(E/RT_0)/VQk_0EA_{01}^{\nu_1}A_{02}^{\nu_2}$ , где  $A_{01}$ ,  $A_{02}$  — начальные концентрации реагентов,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  — стехиометрические коэффициенты,  $\nu_1 + \nu_2 = n$ . Первое уравнение системы (1) — это уравнение теплового баланса, в котором температурный рост обусловлен наличием источника нагрева, мощностью  $w$  и некой экзотермической химической реакцией с кинетической функцией  $\varphi(y)$ . Теплоотвод из объема происходит по закону Ньютона (третье слагаемое). Запись первого (1) уравнения в представленном виде диктуется практическими соображениями. Действительно, для реализации «классического» теплового взрыва реагирующую систему необходимо мгновенно поместить в среду с температурой  $T_0$ , что требует специфических условий проведения эксперимента. В

подавляющем большинстве экспериментов используется инициирующий источник нагрева (муфельная или индукционная печь, электрическая спираль и т. п.). В этом случае (динамический тепловой взрыв) важно знать критическую величину подводимой мощности  $w_c$  при определенной температуре окружающей среды  $T_0$  и связь этих величин на пределе воспламенения.

Второе уравнение системы (1) определяет кинетику одностадийной химической реакции в закрытой системе с произвольной кинетической функцией  $\varphi(y)$ .

Асимптотика классической теории ТВ определяется условиями  $\gamma = 0$ ,  $\beta = 0$ ,  $\varphi(y) = \varphi(y_0)$ . При саморазогреве условие теплового равновесия в случае стационарных температур  $\theta_s$  имеет вид [1]

$$\delta = (\exp \theta_s)/\theta_s. \quad (2)$$

Условие невозможности стационарных режимов определяется минимумом функции (2) на параметрической плоскости  $\delta - \theta_s$ :

$$\frac{d\delta}{d\theta_s} = 0. \quad (3)$$

Условия (2), (3) определяют классические условия ТВ:  $\theta = 1$ ,  $\delta = e$ .

На рис. 1 схематически представлены термограммы саморазогрева и соответствующие

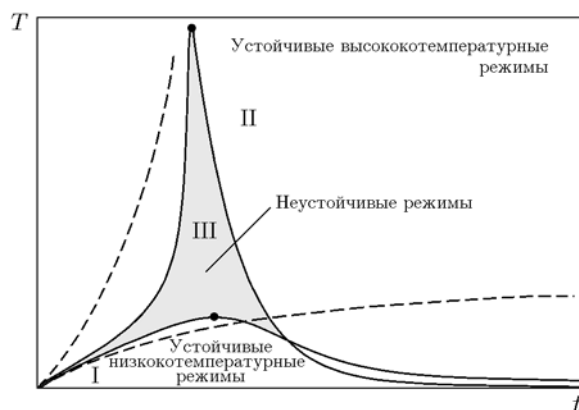


Рис. 1. Характерные (схематически построенные) термограммы разогрева в экзотермических реакциях:

области I, II — устойчивые режимы, III — переходная область неустойчивых режимов; штриховые линии — термограммы саморазогрева, построенные согласно асимптотической классической теории [1]

области протекания экзотермических реакций. В областях I, II малое изменение параметров системы (1) не приводит к существенному изменению максимальной температуры. Однако в области III это может вызвать значительный рост температуры (область высокой параметрической чувствительности), который и определяет воспламенение. Разумеется, указанное разделение на области в плоскости температура — время является условным, поскольку строгое рассмотрение системы (1) не позволяет четко ограничить область устойчивых низкотемпературных режимов (что дало бы возможность решить основную задачу теории воспламенения). Переход от низкотемпературных режимов к высокотемпературным происходит непрерывным образом, и однозначный критерий перехода отсутствует. В связи с этим возникает вопрос о нахождении разумного приближения, которое бы определяло параметрические границы низкотемпературного режима (аналогичное (3)).

## 2. МАКСИМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА РЕАКЦИИ. ОБОБЩЕННЫЙ КРИТЕРИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Как следует из системы (1), уравнение фазовых траекторий для произвольной экзотермической реакции имеет вид

$$\gamma \frac{d\theta}{dy} = 1 + \frac{(w - \delta\theta) \exp[-\theta/(1 + \beta\theta)]}{\varphi(y)}, \quad (4)$$

начальные условия  $\theta = 0$ ,  $y = y_0$ . Следовательно, условие максимума температуры может быть представлено следующим образом:

$$\varphi(y_m) = (\delta\theta_m - w) \exp[-\theta_m/(1 + \beta\theta_m)], \quad (5)$$

где  $\theta_m$ ,  $y_m$  — максимальные температуры и соответствующие им глубины превращения:

$$y_m(\theta_m, \delta) = \varphi^{-1}\{(\delta\theta_m - w) \exp[-\theta_m/(1 + \beta\theta_m)]\}, \quad (6)$$

$\varphi^{-1}$  — функция, обратная  $\varphi(y)$ . Проинтегрируем уравнение (4) в пределах от  $y_0$  до  $y_m$ :

$$\begin{aligned} \gamma \int_0^{\theta_m} d\theta &= \int_{y_0}^{y_m} dy + \\ &+ \int_{y_0}^{y_m} (w - \delta\theta) \exp\left[-\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right] \left[\frac{dy}{\varphi(y)}\right]. \quad (7) \end{aligned}$$

Введем в рассмотрение функционал

$$F(y) = \int \frac{dy}{\varphi(y)}. \quad (8)$$

Тогда уравнение (7) примет вид

$$\begin{aligned} \gamma\theta_m &= y_m - y_0 + \\ &+ \int_{F(y_0)}^{F(y_m)} (w - \delta\theta) \exp\left[-\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right] dF. \quad (9) \end{aligned}$$

При анализе уравнения (9) удобнее перейти к переменной интегрирования  $\theta$ . Для этого проинтегрируем (9) по частям:

$$\begin{aligned} \gamma\theta_m &= y_m - y_0 + \\ &+ F(y_m)(w - \delta\theta_m) \exp\left[-\frac{\theta_m}{1 + \beta\theta_m}\right] - F(y_0)w - \\ &- \int_0^{\theta_m} F(y) d\left\{(w - \delta\theta) \exp\left[-\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right]\right\}. \quad (10) \end{aligned}$$

Для приближенного решения нелинейного интегрального уравнения (10) необходимо иметь представление о поведении подынтегральной функции  $F[y(\theta)]$  в интервале  $0 \div \theta_m$ . Проведем разложение указанной функции в окрестности точки  $\theta = 0$ ,  $y = y_0$ . С использованием (4) получаем

$$\begin{aligned} F(\theta) &\approx F(y_0) + \left(\frac{dF}{d\theta}\right)_{y_0} \theta + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2F}{d\theta^2}\right)_{y_0} \theta^2 + \dots = \\ &= F(y_0) + \frac{1}{w + \varphi(y_0)} \gamma\theta + O(\gamma^2\theta^2) + \dots \quad (11) \end{aligned}$$

Можно показать, что член разложения  $n$ -го порядка пропорционален  $(\gamma\theta)^n$ . Заметим, что для взрывчатых веществ характерно условие  $\gamma \ll 1$  [1, 10]. Следовательно, в области низкотемпературных разогревов должно быть  $\gamma\theta \ll 1$ . Таким образом, в качестве первого приближения для решения уравнения (10) может быть условие

$$F[y(\theta)] \approx F(y_0), \quad (12)$$

выполняющееся в случае низкотемпературных режимов. Если рассматривать его исходя из общей логики решения нелинейных интегральных уравнений методом последовательных приближений [11], несложно получить решение уравнения (10) для низкотемпературных режимов в первом приближении:

$$y_0 + \gamma\theta_m = y_m(\theta_m) + [F(y_m) - F(y_0)] \times \\ \times (w - \delta\theta_m) \exp\left[-\frac{\theta_m}{1 + \beta\theta_m}\right] \quad (13)$$

или, принимая во внимание уравнение (5),

$$y_0 + \gamma\theta_m = y_m(\theta_m) - \\ - [F(y_m) - F(y_0)]\varphi(y_m). \quad (14)$$

В данном случае отсутствие решений уравнений (13), (14) можно рассматривать как условие невозможности реализации условия (12), т. е. невозможности реализации низкотемпературного режима (воспламенение). В свою очередь, отсутствие решений уравнений (13), (14) должно определяться экстремумами на параметрических диаграммах  $\gamma - \theta_m$ ,  $\delta - \theta_m$  (аналогично условию (3)):

$$\frac{d\delta}{d\theta_m} = 0, \quad \frac{d\gamma}{d\theta_m} = 0. \quad (15)$$

В качестве иллюстрации рассмотрим реакции первого порядка в простейшем случае  $\beta = 0$ ,  $w = 0$ ,  $y_0 = 0$ . Принимая во внимание уравнения (5), (8), получим

$$\varphi(y_m) = 1 - y_m = \delta\theta_m \exp(-\theta_m), \\ F(y_m) = -\ln(1 - y_m). \quad (16)$$

Подстановка (16) в уравнение (13) дает уравнение максимальных температур:

$$\gamma(\theta_m, \delta) = \\ = 1/\theta_m - \delta[1 + \theta_m - \ln \delta\theta_m] \exp(-\theta_m). \quad (17)$$

На рис. 2 представлены семейства параметрических диаграмм (17). Приведенные зависимости подтверждают наличие экстремальных точек (15) на диаграммах. В точке  $b$  на рис. 2,  $a$  низкотемпературный режим (12) становится невозможным и происходит переход на высокотемпературную ветвь диаграммы. Анализ диаграмм позволяет утверждать, что зависимость параметров от максимальной температуры носит характер бистабильности, а критические условия ограничены снизу классическими условиями ТВ, сверху — условиями выгорания, которые определяются исчезновением экстремумов в точке перегиба (кривые 4). Указанные переходы иллюстрирует рис. 3. С уменьшением параметра  $\delta$  области устойчивых

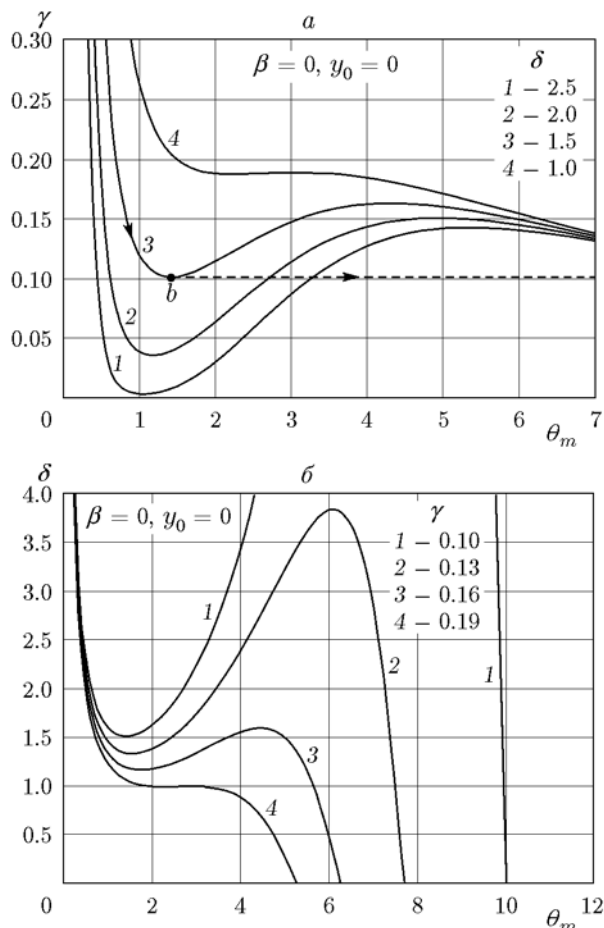


Рис. 2. Семейства параметрических диаграмм (17) в плоскостях  $\gamma - \theta_m$  (а) и  $\delta - \theta_m$  (б)

режимов I, II сближаются и сливаются при выгорании ТВ. Следует заметить, что на реальной зависимости не наблюдается скачка максимальной температуры и с уменьшением параметра  $\gamma$  она меняется непрерывно и монотонно [12, 13].

Приближенное уравнение (13) дает возможность идентифицировать точки перехода в указанную область и разделить области устойчивых высокотемпературных и низкотемпературных режимов (см. рис. 1). В определенном смысле условие (15) является обобщением классического условия (3) при  $\gamma \neq 0$ , а условие  $\varphi(y) = \varphi(y_0)$  в теории Семенова заменяется более общим условием (12). Таким образом, можно получить полную обобщенную систему алгебраических уравнений для расчета критических условий ТВ в экзотермически реагирующих системах:

$$y_0 + \gamma\theta_c = y_c(\theta_c) - [F(y_c) - F(y_0)]\varphi(y_c),$$

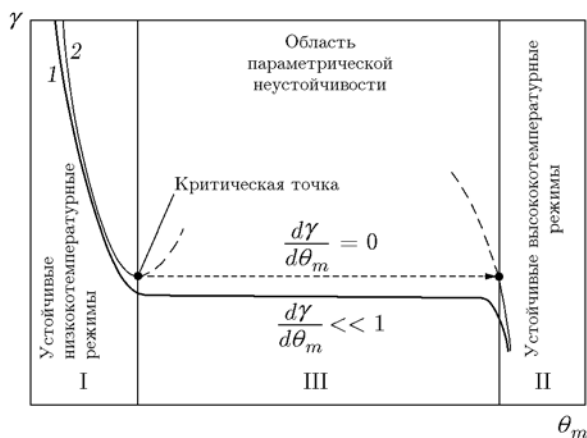


Рис. 3. Зависимость  $\gamma(\theta_m)$  для приближенной модели (линия 2, уравнение (13)) и реальной связи параметров (линия 1):

характерные области соответствуют представленным на рис. 1

$$\frac{y_c - y_0}{\varphi(y_c)[F(y_c) - F(y_0)]} = \frac{w}{w - \delta\theta_c} + \frac{\theta_c}{(1 + \beta\theta_c)^2},$$

$$y_c(\theta_c, \delta_c) = \varphi^{-1} \left\{ (\delta\theta_c - w) \exp \left[ \frac{\theta_c}{1 + \beta\theta_c} \right] \right\}. \quad (18)$$

Здесь и далее индексом  $c$  обозначены критические значения величин, удовлетворяющих системе (18). Второе из уравнений (18) получено с использованием условий экстремумов (15). Система (18) определяет связь между переменными  $\theta_c$ ,  $y_c$  и параметрами  $\gamma_c$ ,  $\delta_c$ ,  $y_0$ ,  $w$ , а также параметрическую связь  $\gamma_c(\delta_c, w, y_0)$  на пределе воспламенения, которую весьма затруднительно получить, решая систему (1) численными методами, по причине большой размерности пространства параметров. Следует заметить, что решение задачи (18) возможно лишь в случае существования интеграла (8) в аналитическом виде. Общий анализ алгебраической системы (18) представляет собой отдельную математическую задачу. Однако (как будет видно из дальнейшего рассмотрения) можно утверждать, что ее решение существует в интервалах, ограниченных экстремальными точками (точками вырождения) на соответствующих параметрических плоскостях.

Далее в качестве наиболее распространенного частного случая подробно проанализируем реакции второго порядка.

### 3. РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

#### 3.1. Критические условия. Общий вид

С учетом уравнений (6), (8) для реакций второго порядка получим

$$\varphi(y) = (1 - y)^2, \quad F(y) = (1 - y)^{-1}. \quad (19)$$

На основании (18) критические условия принимают следующий вид:

$$\frac{1}{1 - y_c} = \frac{w}{w - \delta\theta_c} + \frac{\theta_c}{(1 + \beta\theta_c)^2},$$

$$\gamma\theta_c = y_c^2, \quad (20)$$

$$(1 - y_c)^2 = (\delta\theta_c - w) \exp[-\theta_c/(1 + \beta\theta_c)].$$

Алгебраическая система (20) не имеет аналитического решения, однако его можно получить для реакций с высокой энергией активации при  $\beta \ll 1$  [1, 10] или для самовоспламенения при  $w = 0$ .

#### 3.2. Задача Франк-Каменецкого

Рассмотрим приближение Франк-Каменецкого при  $\beta = 0$ . Как следует из (20), в пренебрежении выгоранием ( $\gamma = 0$ ,  $y = 0$ ) первое уравнение системы (20) дает в этом случае  $\theta = 1 + w/\delta$ . Для учета выгорания будем искать решение (20) в виде

$$\theta_c = 1 + w/\delta + \theta', \quad (21)$$

где  $\theta'$  — поправка, учитывающая потребление реагентов, которую при  $\gamma \ll 1$  считаем малой. После подстановки (21) в (20) (и некоторых преобразований) получаем уравнение связи между критическими параметрами:

$$\theta_c(w, \delta) = 1 + \frac{w}{\delta} + \frac{\sqrt{e/\delta} \exp(w/2\delta) - 1}{1 + w/\delta}, \quad (22)$$

$$\gamma_c(w, \delta) = \frac{(1 + w/\delta)[1 - \sqrt{\delta/e} \exp(-w/2\delta)]^2}{(1 + w/\delta)^2 + \sqrt{e/\delta} \exp(w/2\delta) - 1}. \quad (23)$$

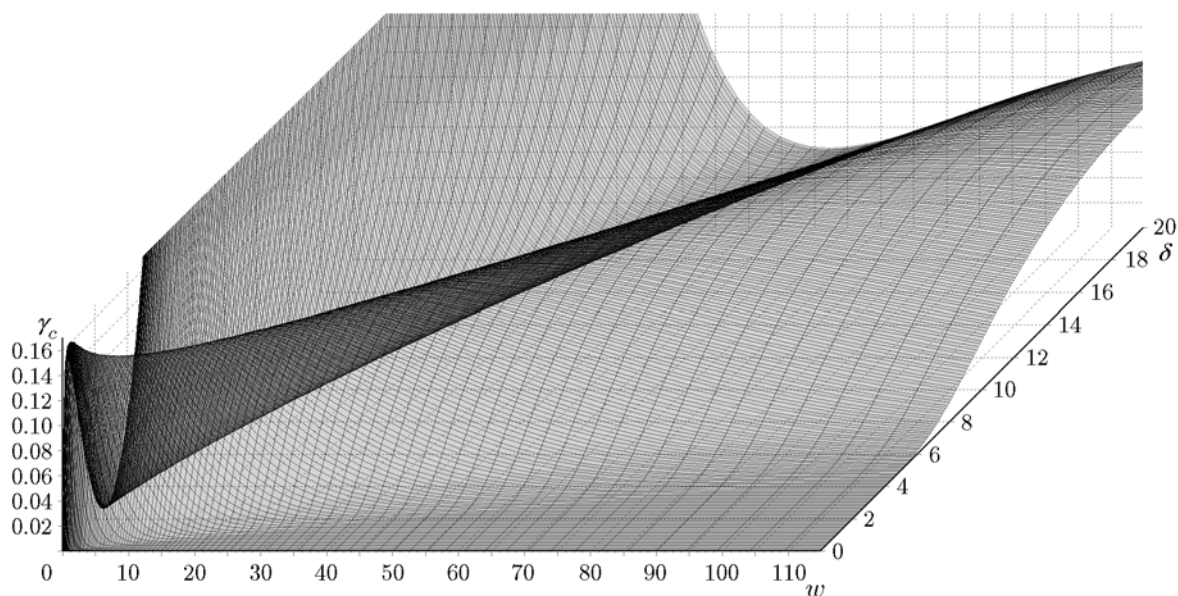


Рис. 4. Поверхность критических условий (20):  
область критических условий находится под поверхностью

На рис. 4 показана поверхность (23), ограничивающая сверху область критических условий. Поверхность имеет вид складки, огибающая точек перевала которой определяет пространственную кривую вырождения.

На рис. 5–7 представлены семейства проекций данной поверхности на соответствующие плоскости. Штриховой линией обозначены ветви, не имеющие физического смысла. Как следует из рис. 5, рост мощности внешнего источника нагрева расширяет область критических условий вдоль оси абсцисс и снижает вы-

рожденное значение параметра  $\gamma$  ввиду того, что дополнительный нагрев приводит к росту количества прореагировавшего вещества в период предварительного разогрева. В силу последнего область ТВ вдоль оси ординат сжимается.

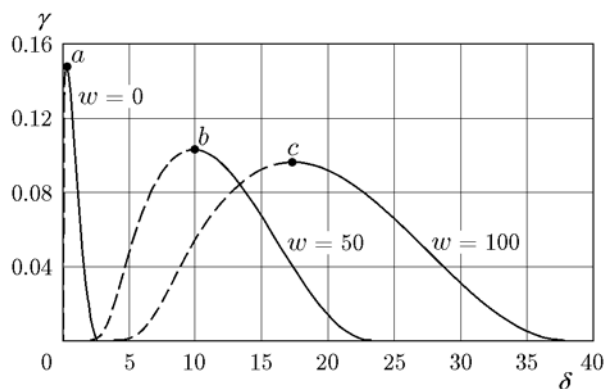


Рис. 5. Проекция поверхности критических условий (23) на параметрическую плоскость  $\gamma$ - $\delta$ :

точки  $a$ - $c$  определяют условия вырождения ТВ

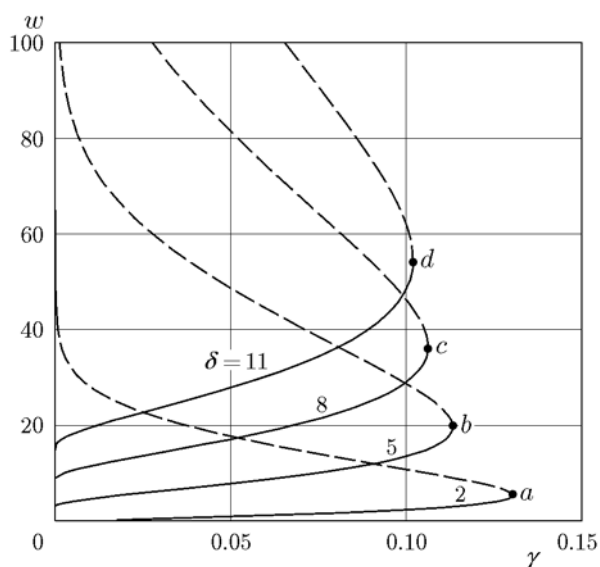


Рис. 6. Проекция поверхности критических условий (23) на параметрическую плоскость  $w$ - $\gamma$ :

точки  $a$ - $d$  определяют условия вырождения ТВ

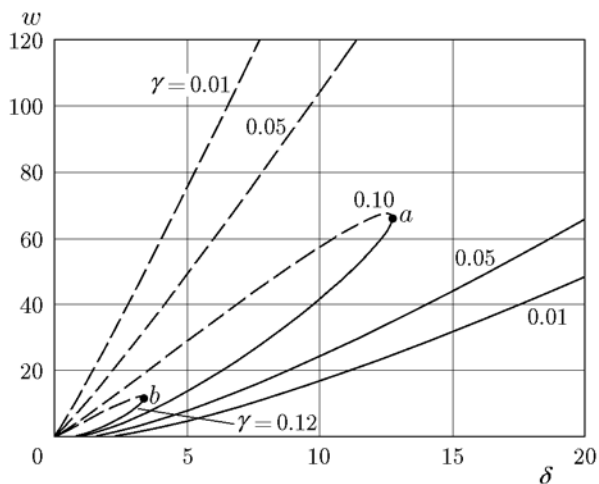


Рис. 7. Проекция поверхности критических условий (23) на параметрическую плоскость  $w-\delta$ :

точки  $a, b$  определяют условия вырождения ТВ

Из рис. 6 следует, что рост параметра  $\gamma$  приводит к росту критической мощности источника внешнего нагрева до предельного значения, которое определяется предельным накоплением продукта реакции в период предварительного разогрева (количества оставшихся исходных реагентов недостаточно для быстрого разогрева смеси). С ростом параметра  $\delta$  критическое значение мощности внешнего нагрева растет, что позволяет компенсировать теплоотвод (рис. 7). Однако рано или поздно это приведет к вырождению ТВ по причинам, указанным выше.

Перейдем к рассмотрению важного частного случая зависимости (23) при  $w = 0$ , соответствующего самовоспламенению. Для реакций 2-го порядка получаем простые соотношения:

$$\theta_c = \sqrt{e/\delta}, \tag{24}$$

$$\gamma_c \approx \sqrt{\delta/e}(1 - \sqrt{\delta/e})^2. \tag{25}$$

### 3.3. Задача Аррениуса.

#### Сопоставление с результатами численного расчета

Для случая самовоспламенения, возвращаясь к системе (20) и представлению (21), несложно найти поправку на величину параметра Аррениуса  $\beta$  (считая произведение  $\beta\theta'$  величиной второго порядка малости):

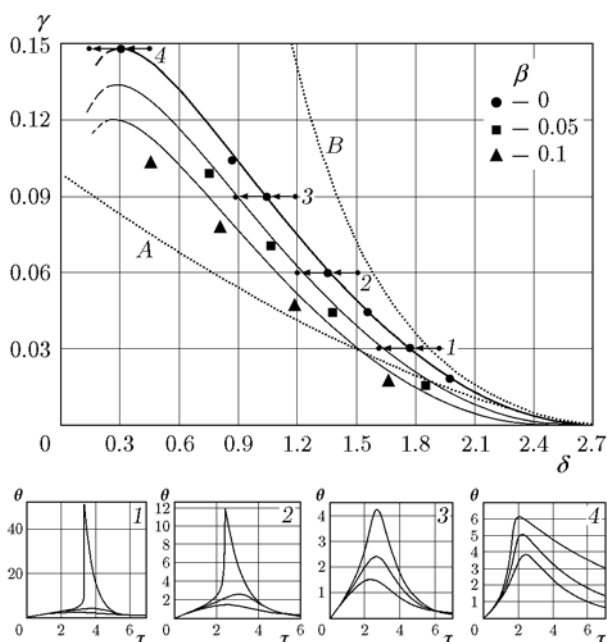


Рис. 8. Зависимость (27) и результаты численного анализа системы уравнений (1):

точки — результаты численного анализа; в нижней части — термограммы, полученные численным решением системы (1) для траекторий 1–4; кривые  $A, B$  — результаты расчета методом интегральных многообразий [5, 6] при  $\beta = 0$

$$\theta_c \approx \sqrt{\frac{e}{\delta_c}} \left(1 + \frac{3}{2}\beta\right), \tag{26}$$

$$\gamma_c \approx \sqrt{\frac{\delta}{e}} \left(1 - \frac{3}{2}\beta\right) \left[1 - \left(1 + \frac{1}{2}\beta\right) \sqrt{\frac{\delta}{e}}\right]^2. \tag{27}$$

Проведем верификацию полученных результатов с результатами численного интегрирования системы (1) и с результатами других авторов. На рис. 8 представлены демаркационные кривые (27) и соответствующие результаты численного анализа. Как следует из структуры термограмм в нижней части рисунка, с ростом параметра  $\gamma$  тепловой взрыв становится все менее ярко выраженным и в случае 4 его можно считать вырожденным. Метод интегральных многообразий [5, 6] (кривые  $A, B$ ) дает хорошее соответствие лишь в малой области изменения параметра  $\gamma$ .

Для дополнительной верификации метода полезно вернуться к зависимости параметров от максимальной температуры, рассмотренной в начале статьи (рис. 9). Как следует из расчета, четкие значения критических параметров фиксируются в интервале  $\gamma \approx 0 \div 0.04$ . При

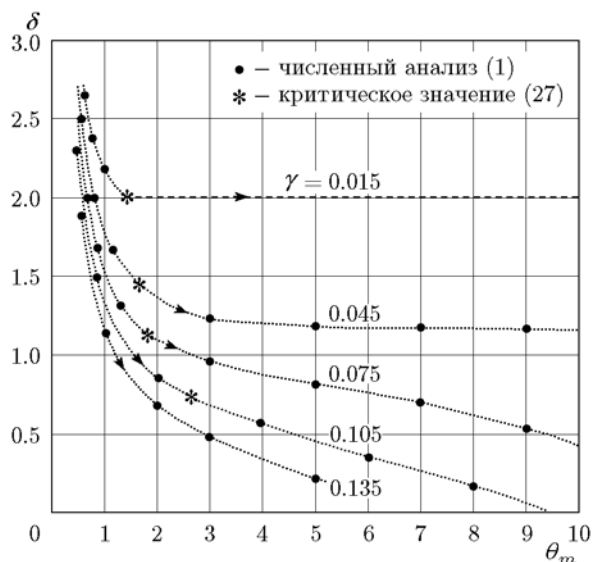


Рис. 9. Зависимость критерия Семенова от максимальной температуры реакции при  $\beta = 0.05$  и различных значениях  $\gamma$ , полученная методом численного анализа системы уравнений (1)

больших значениях  $\gamma$  переход становится более «размытым» и соответствующее критическое значение следует рассматривать как некую эффективную (опасную) величину, с которой начинает проявляться сильная зависимость максимальной температуры от параметров (см. рис. 3). Очевидно, что при  $\gamma = 0.135$  процесс нельзя рассматривать как тепловой взрыв (см. рис. 8).

Перейдем к рассмотрению приложения полученных результатов к конкретным реакциям второго порядка.

### 3.4. Методы контроля скорости химической реакции. Распад закиси азота

В случае реакций второго порядка в газовой фазе при постоянном давлении зависимости безразмерных параметров от размерных имеют следующий вид (см. § 1, с учетом уравнения состояния  $A = p/RT_0$ ):

$$\gamma = \frac{cR^2T_0^3}{QE p}, \quad \delta = \frac{\alpha SR^3T_0^4}{QVEk_0p^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right), \quad (28)$$

$$w = \frac{W(RT_0^2)^2}{Qk_0p^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right),$$

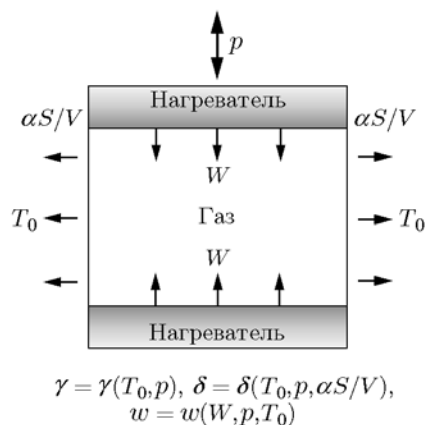


Рис. 10. Схема, иллюстрирующая способы управления скоростью экзотермической реакции в газовой фазе в закрытой системе (без поступления реагентов)

где  $T_0$  — температура окружающей среды,  $W$  — объемная плотность мощности внешнего источника нагрева,  $p$  — давление газа,  $\alpha S/V$  — параметр теплоотдачи,  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи,  $V$  — объем реакционного сосуда,  $S$  — площадь поверхности теплоотдачи,  $c$  — теплоемкость газа (газовой смеси),  $Q$  — тепловой эффект реакции,  $k_0$  — предэкспонент.

Как следует из (28), внешними управляющими параметрами для данной закрытой системы являются  $T_0$ ,  $p$ ,  $W$  и  $\alpha S/V$  (рис. 10). Вполне реально предположить, что путем изменения указанных параметров в определенных диапазонах можно контролировать скорость экзотермических реакций. В этом отношении представленная модель имеет прогнозный характер. В качестве примера рассмотрим реакцию распада закиси азота [1], которую можно с хорошей точностью считать газофазной реакцией второго порядка:



Для расчета критических условий использовались данные [14]:  $Q = 163$  кДж/моль,  $E = 240$  кДж/моль,  $k_0 = 5.1 \cdot 10^8$  м<sup>3</sup>/(моль · с),  $c = 2.18$  кДж/(м<sup>3</sup> · К) в интервале температуры 1 000 ÷ 1 300 К.

На рис. 11 приведены зависимости критического давления газовой смеси от температуры окружающей среды при различных значениях параметра теплоотдачи, полученные с использованием соотношения (25). В размерном виде указанная зависимость принимает вид



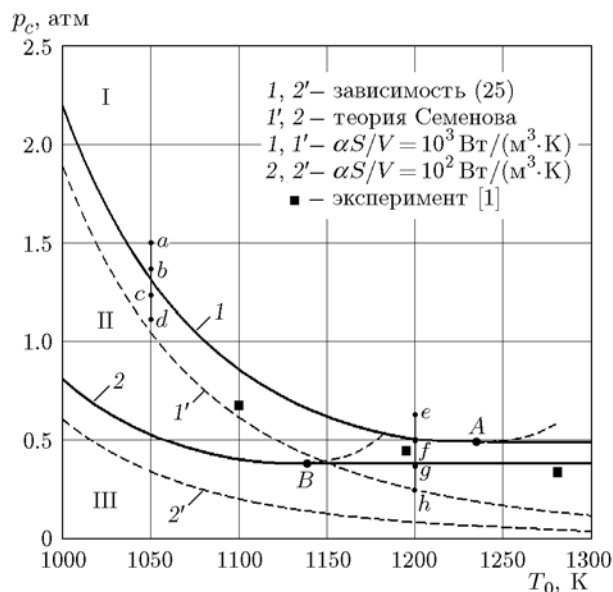


Рис. 11. Зависимость критического давления от температуры окружающей среды в реакции (29) при различных значениях параметра теплоотдачи:

I, II — области реализации ТВ, III — область выродженных режимов, A, B — точки вырождения

$$p_c = \frac{hT_0^2 \exp(E/2RT_0)}{1 - H\sqrt{T_0} \exp(-E/4RT_0)}, \quad (30)$$

где

$$h = \sqrt{\alpha SR^3/VQk_0Ee} \text{ [Па} \cdot \text{K}^{-2}\text{]}, \quad (31)$$

$$H = \sqrt[4]{c^2eV k_0R/QE\alpha S} \text{ [K}^{-1/2}\text{]}.$$

Здесь числитель дроби (30) представляет собой зависимость, которая соответствует классической теории ТВ:  $\gamma = 0$ ,  $\delta = e$ . Второе слагаемое в знаменателе определяет влияние выгорания (зависимость (25)).

На рис. 11 представлены зависимости (30) для различных значений параметра теплоотдачи. Вполне естественно, что параметрическая область существования ТВ расширяется с уменьшением параметра теплоотдачи. Как следует из рисунка, классическая теория ТВ при пониженном давлении дает существенно заниженные значения критического давления. Более того, согласно классической теории тепловой взрыв возможен при любых давлениях (кривые  $1'$ ,  $2'$ ), что противоречит здравому смыслу. Данная модель предполагает наличие нижнего предела критического давления

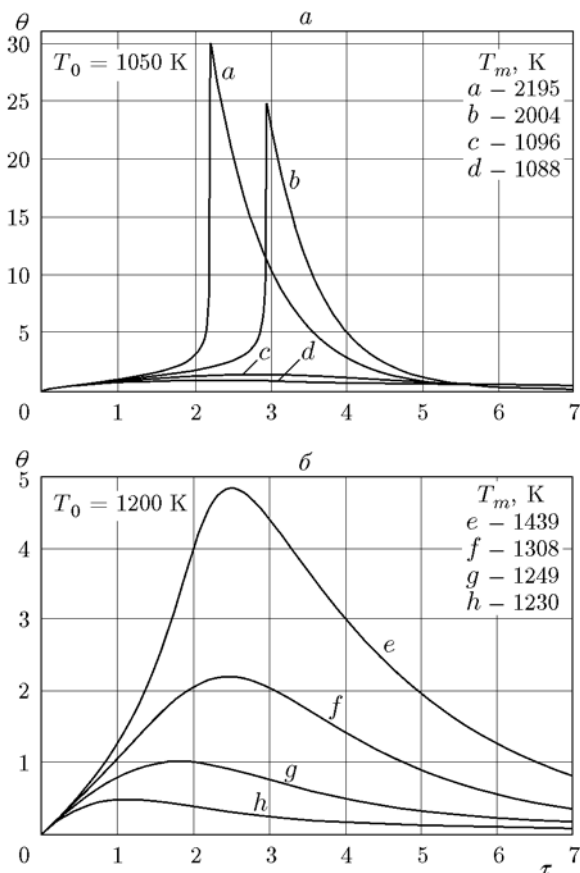


Рис. 12. Расчетные термограммы разогрева, соответствующие переходам на рис. 11

газа, который определяется точками вырождения A, B. Получено хорошее согласие результатов экспериментов [1] и теоретических расчетов при  $\alpha S/V \approx 700 \text{ Вт}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ .

На рис. 12 приведены расчетные термограммы, соответствующие переходам  $a \rightarrow d$ ,  $e \rightarrow h$ . Как следует из рис. 12,а, переход  $c \rightarrow b$  является критическим: изменение давления на 0.125 атм дает резкое увеличение температуры системы. В случае, представленном на рис. 12,б, рост температуры происходит плавно. Таким образом, в этой ситуации можно говорить о прогнозе диапазона параметров системы, в котором реакция может протекать в управляемом режиме. Вполне очевидно, что при давлении ниже предельного (минимум функции (30)) ТВ невозможен ни при каких температурах окружающей среды.

В заключение рассмотрим влияние мощности внешнего источника нагрева  $W$  на кинетику реакции (29) с использованием зависимости (23) (рис. 13). На рисунке точки A,

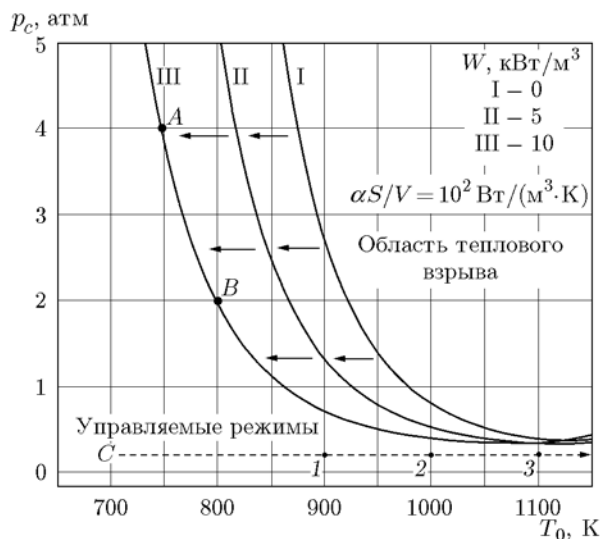


Рис. 13. Зависимость критического давления от температуры окружающей среды (23) при различных значениях мощности внешнего источника нагрева

$B$  определяют состояние системы при разных давлениях и температурах окружающей среды. Рост мощности внешнего источника обусловлен переходом  $I \rightarrow III$ , критическим для указанных точек. На рис. 14 представлены термограммы разогрева системы в состояниях  $A$  и  $B$  при различной мощности внешнего источника. Видно, что при  $W = 5$  кВт/м<sup>3</sup> реакция происходит в управляемом режиме при небольших разогревах системы, без максимума температуры. В режиме  $C$  реализуется разогрев с температурным максимумом, однако (как следует из рис. 13) ТВ при столь низких давлениях невозможен. Очевидно, в этом случае появляется возможность управления временем реакции. Таким образом, диаграмма на рис. 3 позволяет определить диапазоны параметров, в которых реакцию можно проводить в контролируемом низкотемпературном режиме.

## ВЫВОДЫ

В представленной работе предложен метод расчета критических условий воспламенения для произвольной кинетики одностадийных экзотермических реакций. Метод основан на приближенном решении интегрального уравнения фазовых траекторий реакции, протекающей в низкотемпературном режиме в закрытой системе. Критерием воспламенения в данном случае является отсутствие решения уравнения мак-

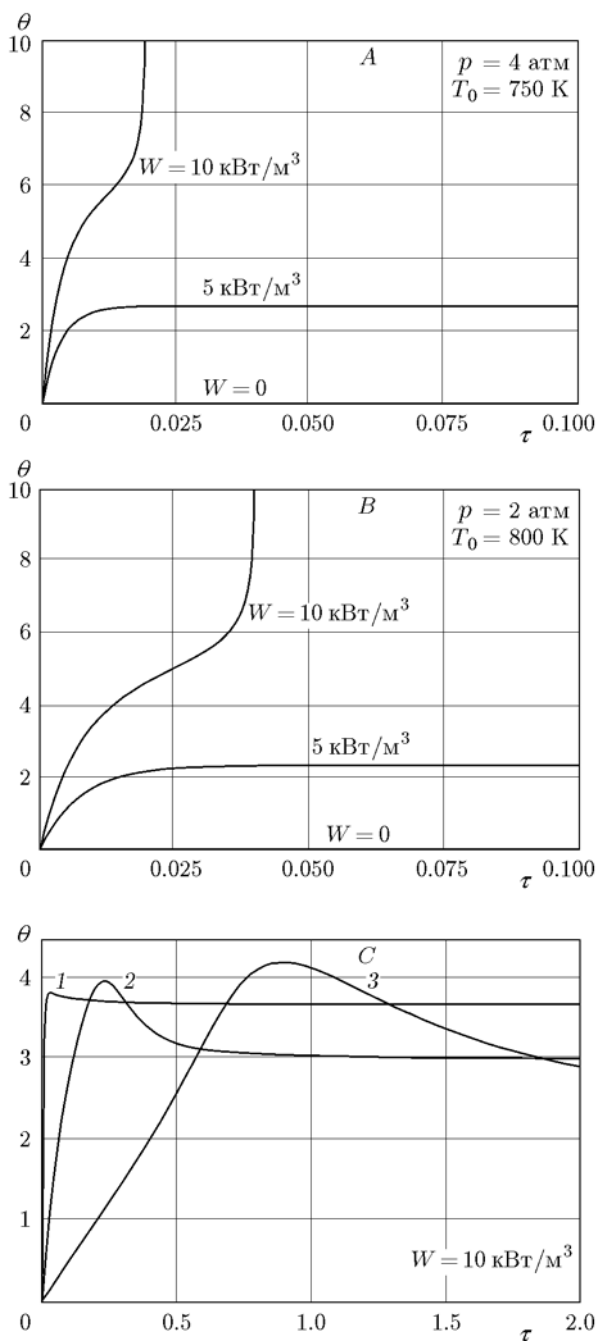


Рис. 14. Термограммы разогрева системы, находящейся в состояниях  $A$  и  $B$  (см. рис. 13), при различных значениях мощности внешнего источника нагрева:

точки 1–3 соответствуют состояниям системы 1–3 на рис. 13

симальных температур в области низкотемпературных разогревов. Применение метода к газофазным реакциям второго порядка позволило получить аналитическую взаимосвязь между

переменными и параметрами на пределе воспламенения для общего случая наличия внешнего источника мощности при возможном разбавлении исходной смеси продуктом или инертным компонентом. Установлено, что использованный метод соответствует результатам численного анализа в более широком интервале параметров по сравнению с имеющимися на сегодняшний день способами расчета критических условий, учитывающих потребление реагентов. Выполнен прогнозный расчет критических условий при наличии внешнего источника нагрева. Приведенные результаты могут представлять интерес для решения проблем взрывобезопасности, энергетики и химической кинетики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.
2. **Coelho P. J., Peters N.** Numerical simulation of a mild combustion burner // *Combust. Flame.* — 2001. — V. 124, N 3. — P. 503–518.
3. **Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З.** Тепловой взрыв механически активированной смеси  $3\text{Ni} + \text{Al}$  // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 48–53.
4. **Gorelov G. N., Sobolev V. A.** Ducktrajectories in a thermal explosion problem // *Appl. Math. Lett.* — 1992. — V. 5, N 6. — P. 3–6.
5. **Gray P., Lee P. R.** Thermal explosion and the effect of reactant consumption on critical conditions // *Combust. Flame.* — 1965. — V. 9. — P. 201–203.
6. **Kassoy D. R., Linan A.** The influence of reactant consumption on the critical conditions for homogeneous thermal explosion // *Intern. J. Mech. Appl. Math.* — 1978. — V. 31, N 1. — P. 99–112.
7. **Gray B. F.** Critical behaviour in chemically reacting systems: An exactly soluble model // *Combust. Flame.* — 1973. — V. 40. — P. 37–45.
8. **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, N 1. — P. 361–386.
9. **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, N 1. — P. 212–223.
10. **Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе.** Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
11. **Трикоми Ф.** Интегральные уравнения. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
12. **Мержанов А. Г., Зеликман Е. Г., Абрамов В. Г.** Вырожденные режимы теплового взрыва // *Докл. АН СССР.* — 1968. — Т. 180, № 1. — С. 639–642.
13. **Перегудов А. Н., Гонтковская В. Т.** Определение границ области вырождения теплового взрыва // *Докл. АН.* — 1997. — Т. 357, № 4. — С. 498–500.
14. **Johnsson J. E., Glarborg P., Dam-Johansen K.** Kinetics of homogeneous nitrous oxide decomposition // *Combust. Flame.* — 1994. — V. 99. — P. 212–223.

*Поступила в редакцию 17/X 2016 г.,  
в окончательном варианте — 26/XII 2016 г.*