ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАЗВИТИЯ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА ПРИ ПРОТЕКАНИИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ С ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ СТАДИЕЙ

М. Б. Боровиков, У. И. Гольдшлегер

(Черноголовка)

В теории горения рассматриваются неизотермические превращения вещества при γ и $\beta \ll 1$. При этом для реакций с малыми γ, β как при одностадийном [1], так и при многостадийных превращениях, когда реакция осуществляется в несколько последовательных [2] или параллельных стадий [3], наблюдаются четко выраженные критические условия воспламенения. С ростом γ, β картина взрыва, описанная в классической теории, вырождается [4]. Однако представляется очевидным, что для окислительно-восстановительных реакций, интересных с технологической точки зрения, при достаточной эндотермичности восстановительной стадии вырождение и даже исчезновение критических условий возможны и при малых γ, β.

В настоящей работе исследуются закономерности развития теплового взрыва в системах с двумя последовательными реакциями, вторая из которых эндотермична; в области существования критических условий изучается зависимость их от параметров задачи.

Нестационарная постановка предполагает отсутствие градиентов по температуре и по концентрации реагирующих веществ. В этих предположениях система уравнений в безразмерных переменных имеет следующий вид:

$$\gamma \frac{d\Theta}{d\tau} = \exp\left(\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right) c_1 - kq \exp\left(\frac{\varepsilon\Theta}{1+\beta\Theta}\right) c_2 - \frac{\Theta}{\varkappa},$$
$$\frac{dc_1}{d\tau} = -\exp\left(\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right) c_1; \quad \frac{dc_2}{d\tau} = \exp\left(\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right) c_1 - k \exp\left(\frac{\varepsilon\Theta}{1+\beta\Theta}\right) c_2. \tag{1}$$

Здесь $\gamma = c\rho RT_0^2/Q_1E_1$, $\beta = RT_0/E_1$; $\varepsilon = E_2/E_1$; $q = Q_2/Q_1$; $\Theta = E_1(T - T_0)/RT_0^2$; $k = k_2^0 \exp(-E_2/RT_0)/k_1^0 \exp(-E_1/RT_0)$; $\varkappa = VQ_1E_1k_1^0 \exp \times (-E_1/RT_0)/(\alpha SRT_0^2)$; $\tau = tk_1^0 \exp(-E_1/RT_0)$;

T — температура; T_0 — температура окружающей среды; c — концентрация; t — время; Q — тепловой эффект реакции; k^0 — предэкспонент; E — энергия активации; c, ρ — соответственно теплоемкость и плотность вещества; α — коэффициент теплоотдачи; индексы 1, 2 относятся к значениям параметров первой и второй реакций соответственно.

При качественном анализе принималось, что первая реакция обладает большой энергией активации и тепловым эффектом, поэтому $\gamma \ll 1$, а $\beta = 0$. Превращение в системе определяется соотношением характерных времен задачи: $1/kq$ — характерное время теплопоглощения второй стадии; γ — время адиабатического взрыва экзотермической стадии; $\varkappa$ — характерное время теплоотвода. Принимая для определенности, что в начальный момент времени промежуточный продукт отсутствует

$$\tau = 0, \quad \Theta = 0, \quad c_1 = 1, \quad c_2 = 0, \quad c_3 = 0, \tag{2}$$

имеем на начальных этапах превращения тепловыделение в системе, совпадающее с тепловыделением первой стадии. В случае больших времен второй стадии $kq \ll 1$ критическое значение параметра $\varkappa^*$, как и для одностадийного превращения, равно $1/e$. При уменьшении характерного времени теплопоглощения суммарная скорость тепловыделения из-за эндотермичности второй стадии будет уменьшаться, поэтому $\varkappa^*$ увеличивается, а характер взрыва вырождается.

Для анализа закономерностей превращения в системе рассмотрим случай малых времен теплопоглощения второй стадии $1/kq \ll 1$. Переходя в «быстрые времена» $\tau' = kq\tau$ и пренебрегая влиянием выгорания исходного вещества на скорость тепловыделения первой стадии, из (1) получим

$$1/g \cdot d\Theta/d\tau' = e^{\Theta} - e^{\varepsilon\Theta}z - \Theta/\varkappa = F(\Theta, z),$$
$$dz/\partial\tau' = e^{\Theta} - 1/qe^{\varepsilon\Theta}z = G(\Theta, z). \qquad (3)$$

Начальные условия: $\tau' = 0$; $\Theta = 0$; $z = 0$; параметры

$$g = 1/\gamma kq = \lambda/q, \quad z = kqc_2, \qquad (4)$$

где λ имеет смысл безразмерного характерного времени второй стадии во временах адиабатического взрыва первой реакции.

В приближении (3) зависимость $\varkappa^*$ от параметров второй стадии имеет вид $\varkappa^* = \varkappa(g)$ (при постоянных q и ε). Превращения с различными временами второй стадии изобразятся на плоскости Θ, z траекториями с различными «углами вылета»$(d\Theta/dz)|_{\tau'=0} = g$ при неподвижных нулевых изоклинах (рис. 1)

$$F = 0 \quad z_F = e^{\delta\Theta}(1 - \Theta e^{-\Theta}/\varkappa),$$
$$G = 0 \quad z_G = qe^{\delta\Theta}, \qquad (5)$$

где $\delta = 1 - \varepsilon$.

Анализ расположения изоклин показывает, что при $q < 1$, $\varepsilon < 1$ и $\varkappa > 1/e(1-q)$ (см. рис. 1, *а*) независимо от времени второй стадии в системе возможны только взрывные превращения. Величина $\varkappa = 1/e(1-q)$ является критической, начиная с некоторого конечного времени второй стадии вплоть до предельно малых времен ($g \ll 1$) (см. рис. 1, *б*). При меньших временах внешнего теплоотвода $1/e \ll \varkappa \ll 1/e(1-q)$ для взрыва необходимы большие времена второй стадии. Как видно из рис. 1, *в*, при $\varkappa \to 1/e$ $g \to \infty$, что соответствует переходу к фактическому отсутствию второй стадии. При $\varkappa \ll 1/e$ в системе возможны только неизотермические превращения. В случае $q < 1$, $\varepsilon > 1$ характер превращения имеет качественно аналогичный вид.

В приближении (3) при $q < 1$ критические условия связаны с существованием двух стационарных состояний $\Theta_s(\varkappa, q)$, определяемых уравнением

$$\Theta_s e^{-\Theta_s} = \varkappa(1-q), \qquad (6)$$

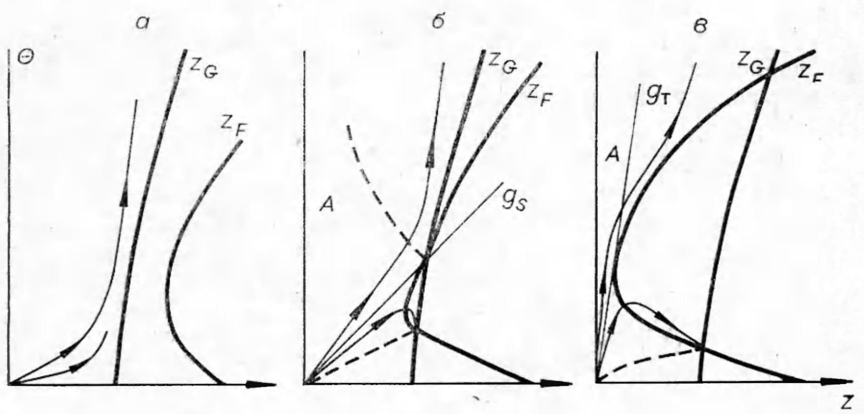

Рис. 1. Характер превращения на фазовой плоскости Θ, z при $q<1$, $\varepsilon<1$.
а) $\varkappa>1/e(1-q)$; *б*) $1/e(1-q)>\varkappa>1/e$; *в*) $\varkappa \geqslant 1/e$.

причем верхнее стационарное состояние ($\Theta_{s2} > 1$) — неустойчивое седло, а нижнее ($0 < \Theta_{s1} < 1$) — устойчивый узел. Критическому значению $g^* = g(\varkappa)$ соответствует движение по сепаратрисе седла на плоскости Θ, z (см. рис. 1, *б*). В случае $q > 1$ критическим условиям воспламенения соответствует прохождение «щели», образованной изоклиной z_F и осью ординат. Можно показать, что прямая $\Theta = gz$ (совпадающая с траекторией системы при $\tau' = 0$) мажорирует точное решение при $q < 1$ в области A (см. рис. 1), а при $q > 1$ — во всей области растущих решений (z меньше z_F и z_G). Поэтому нижними оценками критических условий воспламенения $g^* = g(\varkappa)$ являются угловой коэффициент g_s прямой $\Theta = g_s z$, проходящей через верхнюю стационарную точку Θ_{s2}, и угловой коэффициент g_T прямой $\Theta = g_T z$, касающейся z_F при $\Theta_{s1} < \bar{\Theta} < \Theta_{s2}$ ($q < 1$) или $\bar{\Theta} > 0$ ($q > 1$). Области существования оценок определятся следующим образом:

при $q < 1$ для g_s: $\varkappa < 1/e(1-q)$, ε любое;

$$\text{для } g_T\text{: } 1 < \bar{\Theta} < 1/(1-\varepsilon q),\ \ \varepsilon < 1;\ \ 1 < \bar{\Theta} < \Theta_1,\ \ \varepsilon > 1,$$

где $\Theta_1 = [\sqrt{(1+\delta)^2 - 8\delta} - (1+\delta)]/2|\delta|$. При $q > 1$ g_s отсутствует, а g_T определена во всей области времен второй стадии. Для обеих оценок в области существования из (3) и (6) имеем

$$\left.\begin{aligned} g_s &= \frac{\Theta}{q} e^{-\delta\Theta} \\ \varkappa &= \frac{\Theta}{(1-q)} e^{-\Theta} \end{aligned}\right\},\qquad \left.\begin{aligned} g_T &= \frac{\varepsilon\Theta^2}{(\Theta-1)} e^{-\delta\Theta} \\ \varkappa &= \frac{\varepsilon\Theta^2}{(1-\delta\Theta)} e^{-\Theta} \end{aligned}\right\}, \tag{7}$$

$$g^* \simeq \max[g_s,\ g_T].$$

Сравнение (7) с результатами численного счета (рис. 2) показывает, что (7) дает заниженную оценку критических условий, но правильно описывает характер зависимости $\varkappa^*(g)$ (точность оценки при $g > 1(qe^{\delta})$ примерно 20%). Из (7) следует, что при $q < 1$ и $\varkappa \to 1/e(1-q)$ $g^* \to 1/(qe^{\delta})$, а $\varkappa^* = 1/e(1-q)$ сохраняется вплоть до $g = 0$. Это хорошо подтверждается численным счетом (см. рис. 2, *а*). При $q > 1$ и $g \to 1/\delta e$ $\varkappa^* \to \infty$ (см. рис. 2, *б*). Это указывает на возможность существования критических условий в «адиабате» (в отсутствие внешнего теплоотвода). При $g < 1/\delta e$ ($q > 1$) в системе возможны только неизотермические режимы превращения.

Рассмотрим «вырождение», возникающее в системе (1) вследствие эндотермичности второй стадии. Результаты численного счета показывают, что в зависимости от значения параметров возможны три качественно различных режима протекания процесса:

$\varepsilon < 1$, $k \ll 1$ — взрывное превращение на начальных этапах протекает подобно одностадийной экзотермической реакции; превращение в конечный продукт происходит после взрыва;

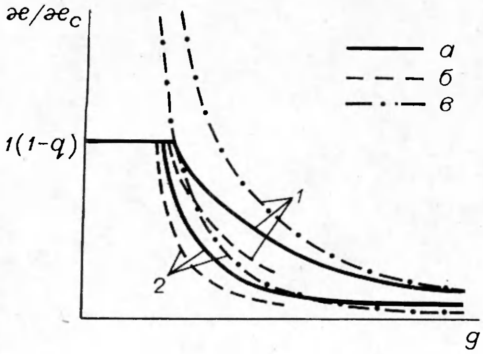

Рис. 2. Зависимость критического значения параметра $\varkappa^*$ от параметров второй стадии. *а*) $q<1$; $\varepsilon<1$; *б*) $\varepsilon>1$, $q<1$; *в*) $q>1$. *1* — численный счет; *2* — оценка (7); $\varkappa_C$ — критическое значение критерия Семенова ($\varkappa_C \approx 1/e$).

$\varepsilon < 1$, $k > 1$ — на начальных этапах происходит образование некоторого количества конечного продукта, но в силу большей температурной чувствительности первой стадии ($E_1 > E_2$) дальнейшее превращение происходит по типу первого режима;

$\varepsilon > 1$ — с ростом температуры скорость второй реакции становится много больше, чем первой, поэтому достижение максимальной температуры происходит при полном превращении исходного вещества в конечный продукт.

Из-за стадийности превращения вырождение в отличие от случая одной реакции [4], может носить двоякий характер. В первых двух режимах вырождение критических условий аналогично вырождению, рассмотренному в работе [4], в третьем случае возможно превращение с четко выраженным критическим условием по $\varkappa$ и явно вырожденным температурным ходом протекания процесса, т. е. в отличие от [4] в этом случае вырождение по критическим условиям и температуре лежит в различных областях параметров.

Для анализа вырождения при $q < 1$ рассмотрим случай предельно малых времен второй стадии ($g \to 0$, $k \to \infty$). Система уравнений, описывающая превращение в этом случае, будет подобна обычной системе с одной экзотермической реакцией, имеющей кинетические параметры первой стадии и суммарный тепловой эффект $(1-q)$. В силу этого параметры системы γ', $\varkappa'$ запишутся как $\gamma' = \gamma/(1-q)$, $\varkappa' = (1-q)\varkappa$. Как и в [4], для систем подобного типа нормальный взрыв с четко выраженными критическими явлениями имеет место только при выполнении ограничения

$$q < (1 - \gamma/\gamma_{1,2}), \tag{8}$$

где $\gamma_{1,2}$ — граница областей нормального взрыва и вырождения, численные значения которых находятся в хорошем соответствии с найденными в [4]. При $q < 1 - \gamma/\gamma_1$ $\varkappa^* = 1/e(1-q)$, что соответствует оценке (7) при $g \leqslant 1/(qe^\delta)$. С увеличением q за границу неравенства (8) при малых временах второй стадии появляется область вырожденных взрывов, а при $q > 1$, в согласии с (7), область неизотермических реакций.

При $q > 1$, $\varepsilon \geqslant 1$ вырождение критических явлений можно оценить из приближения (3). При $\varepsilon \simeq 1$ наличие второй стадии эквивалентно увеличению выгорания (роль этого дополнительного выгорания характеризует параметр z). Поэтому, используя ту же оценку, что и выше, получим в данном случае, что для нормального взрыва необходимо соблюдение неравенства

$$g \geqslant 1/\gamma_1 \gg 1, \tag{9}$$

т. е. больших времен второй стадии (при этом $\varkappa^* \simeq 1/e$). При меньших, чем по (9), значениях g наблюдается вырождение критических условий воспламенения. При $\varepsilon > 1$ эта оценка, как показывает численный счет, остается в силе как верхняя граница.

При анализе системы в приближении (3) показано, что в случае $\varepsilon < 1$, $q > 1$ при $g \to 1/\delta e$ $\varkappa \to \infty$ (7), что соответствует критическим условиям в теплоизолированной системе («адиабате»). Но вывод (7) основывался на приближении (3), которое не учитывает существование у системы (1) при $1/\varkappa \to 0$ интеграла, получаемого из (1) с учетом начальных условий (2)

$$\gamma\Theta = (1-q)(1-c_1) + qc_2. \tag{10}$$

Из (10) получаем соотношения для максимально достижимой Θ_{max} и конечной температур $\Theta_{эт}$ превращения

$$\Theta_{max} = 1/\gamma, \quad \Theta_{эт} = (1-q)/\gamma. \tag{11}$$

Исключая из исходной системы (1) при помощи (10) c_2, получим уравнения, описывающие динамику превращения в «адиабате»

$$\gamma \frac{d\Theta}{d\tau} = e^{\Theta}(1-\eta) - \frac{1}{\lambda}(\Theta - \Theta_{sT}\eta)\, e^{\varepsilon\Theta} = F(\Theta, \eta),$$
$$\frac{d\eta}{d\tau} = e^{\Theta}(1-\eta), \qquad (12)$$

где $\eta = 1 - c_1$, $\lambda = 1/\gamma k$, с начальными условиями $\tau = 0$, $\eta = 0$, $\Theta = 0$.

Численный счет показывает существование в некоторой области параметров системы (12) критических условий вида $\lambda^* = \lambda(\gamma, \Theta_{sT}, \varepsilon)$. В силу малости γ эти критические условия можно анализировать на основе теоремы Тихонова [5] о малом параметре, по которой движение системы (12) складывается (в пределе $\gamma \to 0$) из «квазистационарных» превращений вдоль устойчивых ветвей изоклин ($F = 0$, $\partial_\Theta F < 0$) и с потерей устойчивости приводит либо к перескокам на другие устойчивые ветви (при $\eta \simeq \mathrm{const}$), либо к взрыву. Из (12) имеем неявное уравнение изоклин $\Theta_F(\eta)$

$$\eta = (e^{\delta\Theta} - \Theta/\lambda)(e^{\delta\Theta} - \Theta_{sT}/\lambda). \qquad (13)$$

В случае $\varepsilon > 1$ устойчивы все ветви изоклин $\Theta_F(\eta)$, а в случае $\varepsilon < 1$ — при условии

$$\Theta_F(\eta) < 1/\delta + \Theta_{sT}\eta. \qquad (14)$$

Рассмотрим случай $\varepsilon < 1$. При $\Theta_{sT} > 0$ в зависимости от соотношения характерных температур Θ_{sT} (квазистационарных разогревов) и $1/\delta$ (предвзрывного разогрева) возможны 6 видов изоклин.

При $1/\delta > \Theta_{sT} > 0$ в случае $\lambda < \lambda^*$ превращение в системе осуществляется квазистационарно (рис. 3, *а*). Критические условия, очевидно, соответствуют потере устойчивости квазистационарного режима с увеличением времени второй стадии ($\lambda = 1/\delta e$ (рис. 3, *б*)). Для нахождения λ^* при конечных значениях γ воспользуемся нижней оценкой по касанию прямой максимального теплоотвода $\Theta = \eta/\gamma$ и изоклины Θ_F. Из (13) получим λ^*, Θ^* (Θ^* — оценка предвзрывного разогрева)

$$\Theta^* = (1 - \sqrt{1 - 4(\gamma/\delta)})/2\gamma \simeq 1/\delta,$$
$$\lambda^* = (1 - \gamma\Theta_{sT})\Theta^* \exp(-\delta\Theta^*)/(1 - \gamma\Theta^*) \simeq 1/\delta e. \qquad (15)$$

При $\Theta_{sT} > 1/\delta$ (Θ_{sT} не слишком велико, см. ниже) квазистационарный разогрев возможен и при температурах, превышающих $1/\delta$. С увеличением λ происходит потеря устойчивости Θ_F

$$\lambda^* = \Theta_{sT} \exp(-\delta\Theta_{sT}). \qquad (16)$$

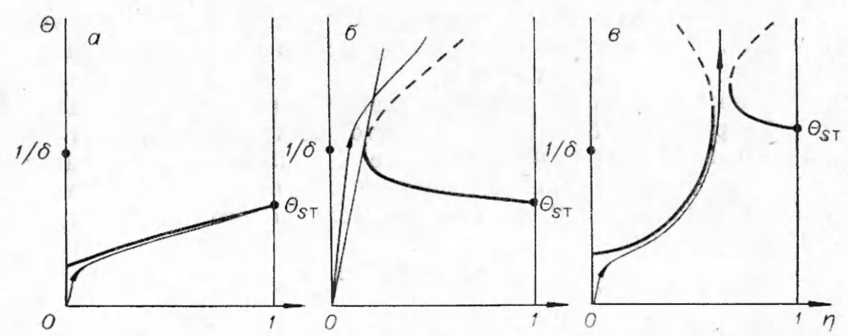

Рис. 3. Характер превращения в теплоизолированной системе на фазовой плоскости Θ, η при $\varepsilon < 1$.
а) $\lambda < \lambda^*$, $0 < \Theta_{ST} < 1/\delta$; *б*) $\lambda > \lambda^*$, $0 < \Theta_{ST} < 1/\delta$; *в*) $\lambda > \lambda^*$, $\Theta_{ST} > 1/\delta$.

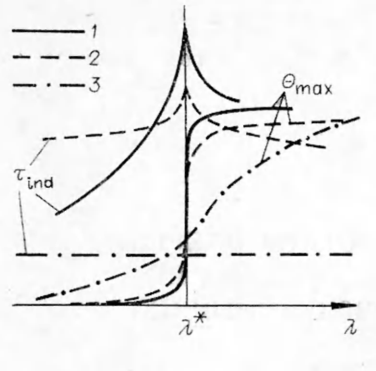

Рис. 4. Характер вырождения критических условий при $1/\varkappa \to 0$, $q = 1$.

1 — $\varepsilon=0{,}2$, $\lambda^*=0{,}512$; *2* — $\varepsilon=0{,}5$, $\lambda^*=0{,}866$; *3* — $\varepsilon=0{,}8$, $\lambda^*=2{,}88$.

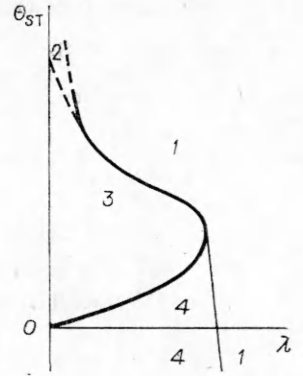

Рис. 5. Границы областей превращения при $1/\varkappa \to 0$.

1 — нормальный взрыв; *2* — вырожденный взрыв; *3* — квазистационарный разогрев; *4* — неизотермическая реакция.

С ростом $\Theta_{sт}$ (уменьшение теплопоглощения второй стадии) режим квазистационарпого разогрева «превращается» в нормальный взрыв (рис. 3, *в*). Оценка вида (8) $\Theta_{sт} > 1/\gamma_1$ условно определяет границу этого перехода.

При $\Theta_{sт} < 0$, как и в случае превращений с внешним теплоотводом, квазистационарные режимы невозможны. Численный счет показывает существование критических условий при $\varepsilon < 1$, которые связаны с образованием «щели» при $\lambda > 1/\delta e$. Характер превращения в этом случае подобен режиму, представленному на рис. 3, *б*. Используя оценку (15), но без ограничений на $\Theta_{sт}$, получим

$$\Theta^* = (1 + \gamma/\delta)/\delta,$$
$$\lambda^* = (1 - \gamma\Theta_{sт})/\delta e. \qquad (17)$$

В силу определения $\Theta_{sт}$, λ, g имеем $g^* = \lambda^*/q = 1/\delta e$, что совпадает с (7) при $1/\varkappa = 0$, $q > 1$.

При $\varepsilon > 1$ и $\Theta_{sт} < 0$ или $\Theta_{sт} > 0$ все изоклины устойчивы. С ростом времени второй стадии наблюдается переход от режимов квазистационарного разогрева через неизотермические реакции к нормальным взрывам — критические условия в этом случае отсутствуют.

Сопоставление результатов показывает хорошее соответствие численного счета с (15), (16). Оценка (17) хорошо выполняется при небольших $|\Theta_{ST}|$ и $\varepsilon \lesssim 0{,}7$; для $|\Theta_{ST}| \gg 1$ $g^* \simeq 1/\delta$. С ростом ε ($\varepsilon \leqslant 1$) численный счет показывает отклонение от (15)—(17) и одновременное вырождение критических явлений. Характер этого вырождения можно проследить по зависимостям $\tau_{ind}(\lambda)$ и $\Theta_{max}(\lambda)$, полученным численным счетом (рис. 4).

Оценки (15)—(17) с соответствующими ограничениями определяют вид критической границы при $\varepsilon < 1$, $\lambda^* = \lambda(\gamma, \Theta_{sт}, \varepsilon)$. Характер превращения в соответствующих областях представлен на рис. 5.

Поступила в редакцию
3/IX 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. Докл. АН СССР, 1975, 224, 2, 351.

3. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. Докл. АН СССР, 1975, **224**, 1, 116.
4. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман. В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, **180**, 3, 639.
5. А. Н. Тихонов. Матем. сб., 1952, **31**, 3, 575.

О РОЛИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ В МЕХАНИЗМЕ РАЗОГРЕВА ВВ ПРИ УДАРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Е. Г. Баранов, О. Н. Оберемок, Е. А. Семенюк

(Днепропетровск)

В случае инициирования твердых ВВ слабыми ударно-волновыми импульсами с величиной давления $p \approx 10$ кбар и ниже оказывается проблематичным выявление очагов реакции, приводящих к развитию процесса до детонации при таких условиях [1, 2]. Перспективный подход изложен в работе [3], где подчеркнута роль структурных несовершенств (дислокаций) кристаллической решетки ВВ как носителей свободной энергии, аннигиляция которых при ударном нагружении может обеспечить движущую силу химической реакции при детонационном разложении вещества. Однако дислокационная интерпретация микроочагов разогрева («горячих точек») не вполне удобна в прикладном отношении. Поэтому имеет смысл обратить внимание на роль тесно связанных с дислокациями структурных несовершенств другого класса, а именно, на роль трехмерных микрополостей (микрокаверн), статистически распределенных в материале твердых ВВ. Влияние таких микродефектов обычно не учитывается при исследованиях ВВ, хотя их значение может оказаться достаточно существенным, поскольку, как известно, они определяют реальную прочность твердых тел, являясь концентраторами («локальными очагами») напряжений при приложении разрушающих нагрузок [4].

Не могут ли такие микрокаверны оказаться «горячими точками» при инициировании ВВ? Их обычные размеры ($R \sim 10^{-4}$ см) и характеристики пространственного распределения не противоречат такому предположению, но проблема состоит в установлении механизма разогрева. В этой связи следует принять во внимание явление захлопывания («залечивания») микрокаверн под действием импульса сжимающих напряжений. Такой подход использовался в случае жидких ВВ (ЖВВ), где наиболее эффективным признан пузырьковый механизм возбуждения взрыва, основанный на разогреве жидкости при схлопывании газовых и кавитационных пузырей [5].

Есть основания предполагать, что подобный механизм имеет место и в случае твердых ВВ, поскольку их поведение при динамических нагрузках порядка 10 кбар допустимо описывать в гидродинамическом приближении. При этом речь идет не о разогреве содержимого пузырька, а о разогреве материала самого ВВ в окрестности центра схлопнувшегося пузырька из-за остановки движения. В отличие от ЖВВ вопрос о существовании рассеянных в материале микрополостей указанного размера для твердых ВВ не возникает, поскольку при нормальных условиях это имеет место вообще для всех твердых тел и, в частности, для полимеров [6].

Эффект «залечивания» разрывов сплошности энергией импульса сжимающих напряжений ранее рассматривался применительно к метал-