

**ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА  
V. МЕТОД ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА  
САМОУСКОРЯЮЩИХСЯ РЕАКЦИЙ  
ПРИ СОКРАЩЕННОМ ИНДУКЦИОННОМ ПЕРИОДЕ**

*А. Г. Мержанов, А. Г. Струнина, В. Г. Абрамов  
(Москва)*

Экспериментальное определение критических условий теплового взрыва конденсированных веществ при протекании сильно самоускоряющихся реакций обычными статическими методами [1, 2] связано с трудностями, обусловленными большой продолжительностью индукционного периода [3, 4].

В работе [4] высказана идея, согласно которой для сокращения длительности эксперимента следует применять динамические методы, основанные на первоначальном перегреве вещества выше критической статической температуры  $T_*$  с последующим охлаждением. Там же приведена схема расчета  $T_*$  для автокаталитической реакции 1-го порядка при линейном охлаждении.

В данной работе предложен новый более общий и более эффективный динамический метод определения  $T_*$ , справедливый для любых самоускоряющихся реакций.

**СУЩНОСТЬ МЕТОДА  
И ЕГО МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ**

В отличие от рассмотренного в предыдущей статье [5] метода линейного изменения температуры окружающей среды  $T_0$  (линейный нагрев и линейное охлаждение) этот метод основан на регулировании  $T_0$  по принципу следящей системы.  $T_0$  меняется таким образом, чтобы разность температур между центром образца и теплоносителем в течение процесса оставалась постоянной и равной заранее выбранной величине. Иными словами, опыт проводится при постоянном теплоотводе из реакционной зоны.

Картину протекания процесса можно проследить на диаграмме Семенова (рис. 1). При достаточно высокой начальной температуре теплоносителя  $T_{нач} > T_*$  быстрое развитие реакции через короткое время  $t_{уст}$  приводит к установлению в системе определенного разогрева  $b = T_{max} - T_{нач}$ . По мере изотермического самоускорения реакции (т. е. при переходе от  $q_{нач}$  к  $q_{max}$  для сохранения постоянного теплоотвода необходимо постепенное снижение температуры в зоне реакции от  $T_{max}$  к  $T_{min}$ . В дальнейшем из-за выгорания (изотермического уменьшения

скорости реакции) эта температура должна повышаться. Аналогичным образом изменяется и температура теплоносителя  $T_0$ , отличающаяся от температуры в зоне реакции (благодаря соблюдению условия  $b = \text{const}$ ) на постоянную величину. Определяя из опыта  $T_{0 \text{ min}}$  можно рассчитать искомую величину  $T_*$ .

Рассмотрим схему расчета для случая отсутствия распределения температуры в зоне реакции.

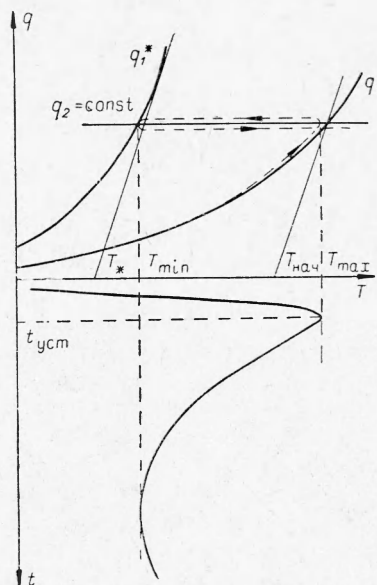
Квазистационарная система уравнений теплового баланса и химической кинетики в этом случае имеет вид:

$$Qk_0 \exp(-E/RT) \varphi(\eta) = (\alpha S/V) b, \quad (1)$$

$$d\eta/dt = k_0 \exp(-E/RT) \varphi(\eta). \quad (2)$$

Рис. 1. Диаграмма Семенова для самоускоряющихся реакций и соответствующее ей изменение температуры в системе при постоянном теплоотводе ( $q_2 \sim \text{const}$ ).

$q_1$  и  $q_1^*$  — кривые начальной максимальной скорости тепловыделения;  $T_*$  — критическая температура теплового взрыва в статических условиях;  $T_{\text{нач}}$ ,  $T_{\text{max}}$ ,  $T_{\text{min}}$  — температуры в системе;  $t_{\text{уст}}$  — время установления в системе необходимого разогрева.



Начальные условия: при  $t=0$   $T = T_0 = T_{\text{нач}}$ ;  $\eta = 0$ . Интегрирование (2) с учетом (1) дает связь между  $\eta$  и  $t$ :

$$\eta = \frac{(\alpha S/V) b}{Q} t. \quad (3)$$

Интересно отметить, что глубина разложения прямо пропорциональна времени. Таким образом, в данных условиях самоускоряющаяся реакция протекает по закону реакции нулевого порядка.

При  $\eta = \eta_{\text{max}}$ , где  $\eta_{\text{max}}$  — глубина разложения при  $q_{\text{max}}$

$$t_{\text{max}} = \eta_{\text{max}} \frac{Q}{(\alpha S/V) b}. \quad (4)$$

Этому времени соответствует минимальное значение температуры в веществе  $T_{\text{min}}$ .

Из уравнения (1) имеем:

$$Q k_0 \exp\{-E [R(T_{0 \text{ min}} + b)]^{-1}\} \varphi(\eta_{\text{max}}) = (\alpha S/V) b,$$

$$Q k_0 \exp\{-E [R(T_* + b_*)]^{-1}\} \varphi(\eta_{\text{max}}) = (\alpha S/V) b_*,$$

где  $b_* = RT_*^2/E$  — максимальный предвзрывной разогрев;  $T_{0 \text{ min}} = T_{\text{min}} - b$  — минимальное значение температуры теплоносителя. Разделим одно на другое

$$b_* \exp\{-E [R(T_{0 \text{ min}} + b)]^{-1}\} = b \exp\{-E [R(T_* + b_*)]^{-1}\}.$$

Разлагая экспоненты по методу Франк-Каменецкого вблизи  $T_*$  получаем:

$$T_* = T_{0 \min} + b_* [b/b_* - \ln(b/b_*) - 1]. \quad (5)$$

Таким образом, для расчета критической статической температуры необходимо экспериментально определить  $T_{0 \min}$  при выбранном  $b$  и  $b_*$ . Величину максимального предвзрывного разогрева  $b_*$  можно рассчитать по формуле

$$b_* = \frac{(T_{0 \min}'' - T_{0 \min}') + (b'' - b')}{\ln(b''/b')}, \quad (6)$$

для чего необходимо провести два опыта при различных  $b$  и определить, соответственно, два значения  $T_{0 \min}$ . При работе с образцами различного диаметра достаточно найти значение  $b_*$  для одного из них (с наименьшим диаметром) и пользоваться этим значением во всех остальных случаях. Интересно отметить, что разница между  $T_*$  и  $T_{0 \min}$  мала и поэтому требования к точности определения величины  $b_*$  не строгие, ее можно приближенно оценивать по формуле Семенова [6].

Эффективность предложенного метода будем характеризовать величиной, показывающей, насколько сокращается продолжительность эксперимента при переходе от статических условий к динамическим. Рассмотрим, например, автокаталитическую реакцию первого порядка. Предположим, что для определения  $T_*$  статическим методом достаточно всего двух опытов (идеальный случай). Время, необходимое для этого, примерно равно удвоенному значению критического периода индукции  $2t_*$ . При динамическом методе (для неизвестного  $b_*$ ) всегда достаточно двух опытов, общая продолжительность которых

$$t_{\max} = \frac{(1 - \eta_0)Q}{2(\alpha S/V)} \left( \frac{1}{b'} + \frac{1}{b''} \right).$$

Итак, эффективность метода:

$$\varepsilon = 2t_*/t_{\max} = 2\tau_*/\tau_{\max},$$

где  $\tau$  — безразмерное время.

Согласно [7], для автокаталитической реакции 1-го порядка  $\tau_* = \ln[(1 + \eta_0)/2\eta_0] - (1 - \eta_0)/2(1 + \eta_0)$ , а  $\tau_{\max} = k_0 \exp(-E/RT_*)t_{\max} = k_0 \exp(-E/RT_*) \cdot \frac{(1 - \eta_0)Q}{2(\alpha S/V)} \left( \frac{1}{b'} + \frac{1}{b''} \right) = \frac{2(1 - \eta_0)}{e(1 + \eta_0)^2} \left( \frac{b_*}{b'} + \frac{b_*}{b''} \right)$ , так как  $\frac{Q k_0 \exp(-E/RT_*)}{\alpha S/V} = \frac{E}{RT_*^2} = \frac{4}{e(1 + \eta_0)^2}$  — критическое условие.

Таким образом,

$$\varepsilon = \frac{\{\ln[(1 + \eta_0)/2\eta_0] - (1 - \eta_0)/[2(1 + \eta_0)]\} e(1 + \eta_0)^2}{(1 - \eta_0)(b_*/b' + b_*/b'')}. \quad (7)$$

Результаты расчета  $\varepsilon$  по этой формуле для некоторых значений  $b/b_*$  и  $\eta_0$  представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, эффективность метода повышается с уменьшением критерия автокаталитичности  $\eta_0$  и с увеличением выбранного разогрева в системе.

Абсолютная ошибка при расчете  $T_*$  по формуле (5) определяется из выражения

$$\Delta T_* = \Delta T_{0 \min} + \Delta b (1 + b_*/b) + \Delta b_* (2 + \ln b + \ln b_*)$$

и равна  $\sim \pm 3^\circ$  при  $\Delta T_{0 \min} = \pm 1^\circ$ ;  $\Delta b = \Delta b_* = \pm 0,25^\circ$ ;  $b = 5^\circ$  и  $b_* = 10^\circ$ .

Отсюда видно, что чем больше постоянный разогрев в системе, тем меньше ошибка в определении  $T_*$ .

При наличии распределения температур в реакционной зоне, как будет показано экспериментально, можно пользоваться выражением (5) для расчета  $T_*$ , если относить постоянный разогрев системы к средней по объему температуре:  $b = \bar{T} - T_0$ . Учитывая квазистационарный характер протекания процесса, для определения  $\bar{b}$  воспользуемся результатами, полученными в [8] для цилиндрического образца

$$\bar{b} = b_{\text{ц}} + 2b_* [1 - (a^2 + 1) \ln(a^2 + 1)/a^2], \quad (8)$$

где  $a$  определяется из трансцендентного уравнения

$$b_{\text{ц}} = 2b_* \ln(a^2 + 1) + \frac{4b_* a^2}{\text{Bi}(a^2 + 1)}. \quad (9)$$

Итак, аналогично предыдущему определяется значение  $T_{0, \text{min}}$  при постоянном разогреве в центре системы  $b_{\text{ц}} = \text{const}$ . Затем по формулам (8)–(9) производится пересчет к среднему по объему разогреву  $\bar{b}$ , который и подставляется в выражение (5) для определения  $T_*$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Постановка эксперимента подобна описанной ранее [5], но со ступенчатой регулировкой температуры теплоносителя. Повышение температуры осуществлялось включением всех нагревателей термостата, охлаждение — циркуляцией холодной воды по трубкам змеевика. Разность температур между центром образца и теплоносителем регистрировалась дифференциальной медь-константановой термопарой и потенциометром ЭПП-09 с ценой деления  $\sim 0,25^\circ$ .

Эксперимент проводился на разных веществах при разных значениях критерия  $\text{Bi}$ . Начальная температура теплоносителя подбиралась такой, чтобы время установления постоянного разогрева в системе  $t_{\text{уст}}$  было как можно меньше. Регулировка температуры теплоносителя проводилась вручную. Точность регулировки  $T_0$  увеличивалась по мере приближения к минимуму, так что величина  $T_{0, \text{min}}$  во всех опытах определена с точностью  $\pm 1^\circ$ . Некоторые кривые изменения  $T_0$  со временем представлены на рис. 2.

Все вещества, кроме тетрила, исследовались в твердом состоянии в виде прессованных таблеток с разной плотностью и отношением высоты к диаметру  $l/d$ . В одних опытах (при  $\text{Bi} \rightarrow 0$ ) использовались стеклянные реакционные сосуды типа [2], в других — вещество помещалось в металлический сосуд с песчаной прослойкой ( $\text{Bi} = 5,5$ ) или без нее ( $\text{Bi} = 20$ ).

В табл. 2 и 3 приведены экспериментально определенные значения  $T_{0, \text{min}}$  для выбранных  $b$ ; значения  $T_*$ , рассчитанные по формуле (5), и для сравнения значения  $T_*$ , полученные непосредственно статическим методом или путем экстраполяции<sup>1</sup> критических температур в область больших диаметров.

<sup>1</sup> При исследовании вещества № 2 обычными методами [9] не удалось получить критические характеристики теплового взрыва для образцов диаметром более 3 см из-за длительности индукционного периода (например, опыт с образцом  $d = 5$  см при статических условиях длится  $\sim 650$  час).

Таблица 1

Расчетные значения эффективности динамического метода

$\epsilon$	$\tau_0$		
	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-5}$
$b''/b_* = 2b'/b_* = 0,4$	1,3	2,1	3,7
$b''/b_* = 2b'/b_* = 0,6$	1,9	3,1	5,6

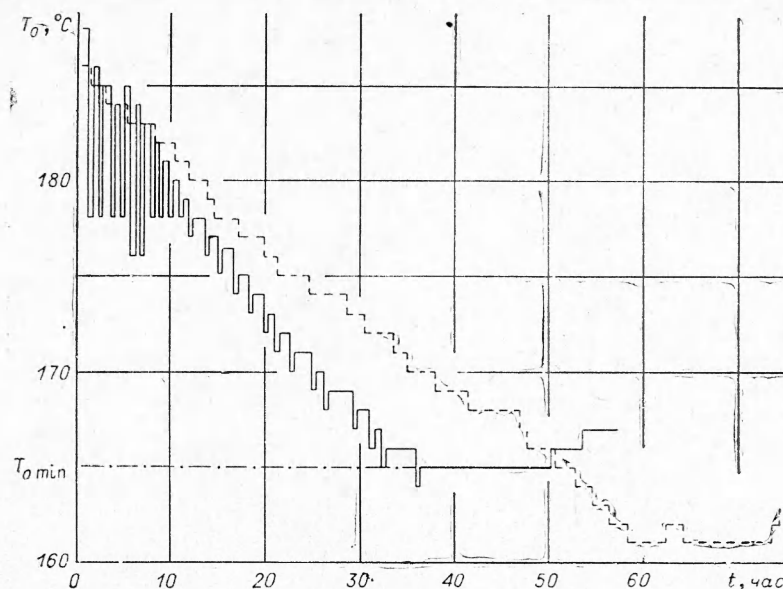


Рис. 2. Экспериментальные кривые изменения температуры теплоносителя со временем при постоянном теплоотводе из зоны реакции.

Используемые в расчетах величины максимальных предвзрывных разогревов  $b_*$  всех исследуемых веществ помещены в табл. 4. В табл. 5 проведена экспериментальная оценка эффективности динамического метода для некоторых исследованных веществ.

Анализ результатов, представленных в табл. 2—5, показывает, что предложенный метод позволяет с хорошей точностью и большой экономией времени (особенно для сильно самоускоряющихся реакций) определять критическую статическую температуру.

Таблица 2

Сравнение  $T_*$ , определенных динамическим и статическим методами (без распределения температур)

Вещество	$d, \text{см}$	$l/d$	$\rho, \text{г/см}^3$	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$b=\text{const}$	$T_{\text{оmin}}, ^\circ\text{C}$	$T_{*\text{дин}}, ^\circ\text{C}$	$T_{*\text{стат}}, ^\circ\text{C}$
Тетрил	0,85	$\frac{1}{5}$	1,5	153	4,5	$\frac{146,5}{139,5}$	$\frac{149,0}{142,0}$	$\frac{150,5}{142,5}$
Пироксилин	0,54	2	1,4	170	$\frac{2,5}{3,3}$	$\frac{150}{152}$	$\frac{156,5}{156,5}$	155,5
					4	153	156,0	
Бихромат аммония	0,8	2	2	218	3,0	209,5	212,5	212,5
Оксалат серебра	0,76	1,7	3,5	$\frac{163}{162}$	$\frac{1,5}{3}$	$\frac{155}{157}$	$\frac{157,5}{157,5}$	156

