

**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.

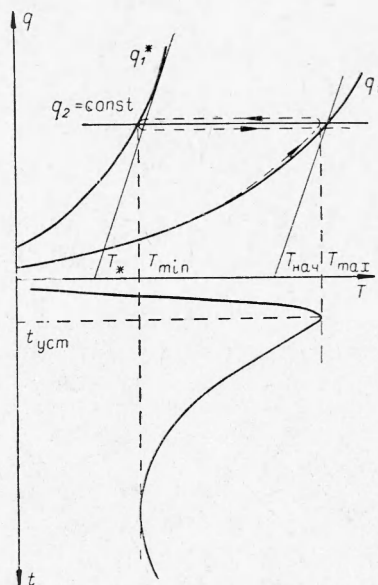
Квазистационарная система уравнений теплового баланса и химической кинетики в этом случае имеет вид:

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

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

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_{max} , T_{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 η 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 η_{max} — глубина разложения при q_{max}

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

Этому времени соответствует минимальное значение температуры в веществе T_{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 τ — 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 ε по этой формуле для некоторых значений b/b_* и η_0 представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, эффективность метода повышается с уменьшением критерия автокаталитичности η_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 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 экстраполяции¹ критических температур в область больших диаметров.

¹ 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 ~ 650 час).

Таблица 1

Расчетные значения эффективности динамического метода

ϵ	τ_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

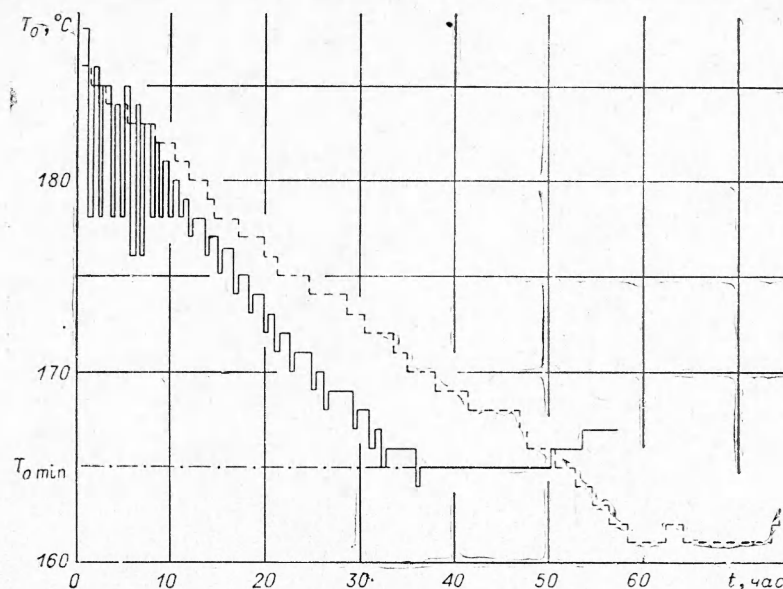


Рис. 2. Экспериментальные кривые изменения температуры теплоносителя со временем при постоянном теплоотводе из зоны реакции.

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

