

**О ВЫРОЖДЕННЫХ РЕЖИМАХ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА
АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Е. Г. Зеликман
(Москва)

Тепловой взрыв самоускоряющихся реакций был впервые рассмотрен в работе [1]. В работах [2—4] развита квазистационарная теория теплового взрыва таких реакций. Анализ решений нестационарной системы уравнений теплового взрыва для автокаталитических реакций проводился в [5], но рассматривалась узкая область параметров β и γ с целью выяснения влияния нестационарных эффектов на характеристики теплового взрыва.

В данной работе исследуются решения нестационарной системы уравнений теплового взрыва для автокаталитических реакций с целью анализа влияния параметров β и γ в широком диапазоне их изменения на вырождение теплового взрыва.

Исходная система уравнений имеет вид:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} (1 - \eta) (\eta + \eta_0) - \frac{\theta}{z}, \quad (1)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \gamma e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} (1 - \eta) (\eta + \eta_0) \quad (2)$$

с начальными условиями: при $\tau=0$ $\theta=0$, $\eta=0$.

Здесь

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0); \quad \tau = \frac{Q}{c} \cdot \frac{E}{RT_0^2} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right); \quad \beta = \frac{RT_0}{E};$$

$$\gamma = \frac{c}{Q} \frac{RT_0^2}{E}; \quad z = \frac{Q}{\alpha \frac{s}{V}} \cdot \frac{E}{RT_0^2} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right);$$

$$\eta_0 = \frac{k_{01}}{k_0} \exp\left(-\frac{E_1 - E}{RT}\right).$$

Обозначения: T — температура в зоне реакции; T_0 — температура окружающей среды; η — глубина превращения; t — время; Q — тепловой эффект реакции (на единицу массы); k_{01} , E_1 — предэкспонент и энергия активации мономолекулярной константы скорости реакции; k_0 , E — предэкспонент и энергия активации автокаталитической константы; C — удельная теплоемкость вещества; α — коэффициент теплоотдачи от внешней поверхности в окружающую среду.

Детальное рассмотрение решений аналогичной системы уравнений

с целью анализа вырождения теплового взрыва для случая простых реакций сделано нами ранее.

Анализ системы (1)–(2) показывает, что зависимость $\theta_m(x)$ (θ_m — максимальный разогрев), как и в случае простых реакций, имеет плавный вид (рис. 1). В качестве критического значения параметра x

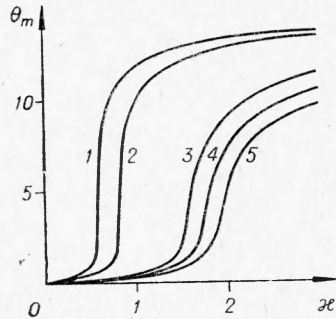


Рис. 1. Зависимость $\theta_m(x)$, $\beta=0$; $\gamma=0,07$.
1 — $\eta_0=0,8$; 2 — $\eta_0=0,5$; 3 — $\eta_0=0,1$;
4 — $\eta_0=0,05$; 5 — $\eta_0=0,01$.

наиболее целесообразно выбрать, как и для простых реакций, значение x_* , соответствующее перегибу кривой $\theta_m(x)$. Из анализа зависимостей $x_*(\gamma)$ (рис. 2, а) и $\varepsilon = \frac{\Delta x}{x_*}(\gamma)$ (рис. 2, б) были выделены три характерные области протекания процесса при различных значениях параметров β и γ (табл. 1). Вначале рассмотрим реакции со значительным автокатализом ($\eta_0 \leq 0,1$). В области невырожденного взрыва (малые значения параметров β и γ) сохраняется особенность теплового взрыва этих реакций — квазистационарное протекание предвзрывного процесса, однако выражена эта особенность значительно слабее, чем при $\gamma \sim 10^{-3}$. Так, величины k_0 (критерия квазистационарности) уже на пределе воспламенения принимают максимально допустимые для квазистационарного режима значения (табл. 2). Таким образом, x_* — это те максимальные значения x , при которых квазистационарность еще хорошая. В этой области, как и для простых реакций, остается четко выраженное понятие критического условия, но формула (2) из работы [5] для

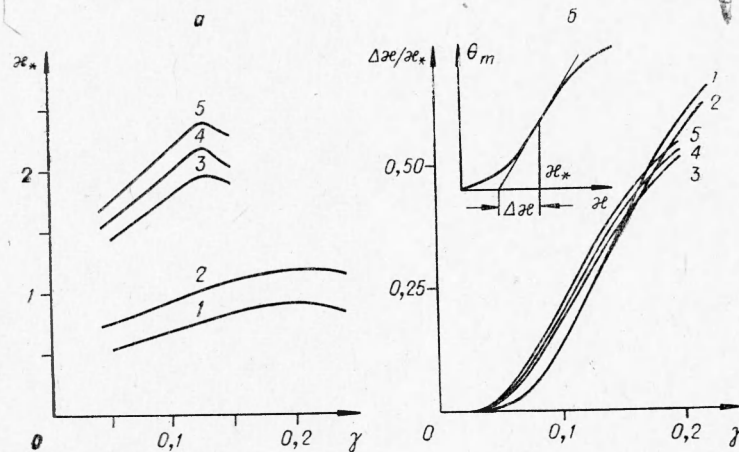


Рис. 2. Зависимости $x_*(\gamma)$ (а) и $\varepsilon = \frac{\Delta x}{x_*}(\gamma)$ (б), $\beta=0$.
1 — $\eta_0=0,8$; 2 — $\eta_0=0,5$; 3 — $\eta_0=0,1$; 4 — $\eta_0=0,05$; 5 — $\eta_0=0,01$.

значения x_* , не включающая в себя зависимость от γ и справедливая в диапазоне $\beta' \leq 0,05$ и $\gamma' \leq 0,01$, для всей области невырожденного взрыва при $\beta \sim \beta'_{пр}$ и $\gamma \sim \gamma'_{пр}$ дает ошибку до 20%. Это значит, что при γ , близких к $\gamma'_{пр}$, уже нельзя пренебрегать зависимостью x_* от γ .

Значения $\gamma'_{пр}$ и $\gamma''_{пр}$ при различных β и η_0

Таблица 1

β	η_0									
	$\gamma'_{пр}$					$\gamma''_{пр}$				
	0,01	0,05	0,10	0,50	0,80	0,01	0,05	0,10	0,50	0,80
0	0,056	0,057	0,058	0,076	0,077	0,125	0,13	0,13	0,21	0,205
0,8	0,026	0,029	0,03	0,037	0,039	0,1	0,1	0,1	0,165	0,16
0,51	0,007	0,012	0,01	0,017	0,018	0,085	0,08	0,08	0,13	0,12

В области вырожденного взрыва (средние значения β и γ) предвзрывной процесс развивается существенно нестационарно, и значения параметров β и γ играют определяющую роль в развитии процесса теплового взрыва. В табл. 3 представлены результаты расчетов критерия

Таблица 2

Значения k_0 для реакций с $\eta < 1$ на пределе воспламенения (неврожденный режим); $k_0 = \kappa \gamma (1 - \eta_0)$

η_c	β	γ	κ_*	k_0
0,01	0	0,05	1,73	0,085
0,05	0	0,05	1,59	0,075
0,10	0	0,05	1,43	0,064
0,01	0,08	0,025	1,62	0,042
0,05	0,08	0,025	1,63	0,046
0,10	0,08	0,025	1,47	0,048

при квазистационарности в области параметров β и γ , соответствующих вырожденному режиму теплового взрыва. Как видно из таблицы, уже при $\kappa = \kappa_*$ величина k_0 больше максимально допустимого в квазистационарном режиме значения. (Вероятно, значения k_0 для $\beta \neq 0$ занижены, так как этот параметр не входит непосредственно в формулу для k_0 , и его влияние сказывается только

Таблица 3

Значения k_0 для реакций с $\eta_0 \leq 0,1$ на пределе воспламенения (вырожденный режим); $k_0 = \frac{\kappa \gamma (1 - \eta_0)}{e^{-\theta_0} (1 - \theta_0)}$, где θ_0 определяется из $\kappa \eta_0 = \theta_0 e^{-\theta_0}$

η_c	δ	γ	k_0
0,01	0	0,07	0,132
0,01	0,08	0,06	0,15
0,01	0,15	0,05	0,125
0,05	0	0,07	0,116
0,05	0,08	0,06	0,14
0,05	0,15	0,05	0,137
0,10	0	0,07	0,10
0,10	0,08	0,06	0,135
0,10	0,15	0,05	0,155

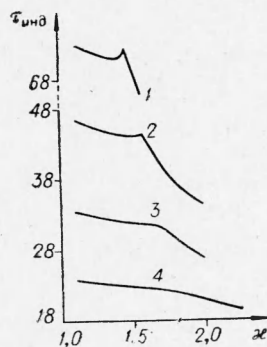


Рис. 3. Зависимость $\tau_{инд}$ (κ), $\eta_0 = 0,05$, $\beta = 0$.
1 - $\gamma = 0,03$; 2 - $\gamma = 0,05$;
3 - $\gamma = 0,07$; 4 - $\gamma = 0,1$.

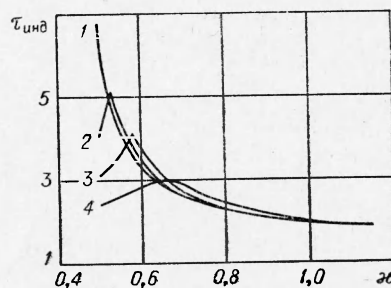


Рис. 4. Зависимость $\tau_{инд}$ (κ), $\eta_0 = 0,8$, $\beta = 0$.
1 - $\gamma = 0,03$; 2 - $\gamma = 0,05$; 3 - $\gamma = 0,07$;
4 - $\gamma = 0,1$.

на значениях x_* .) В этой области исчезает и такая особенность автокаталитических реакций, как нестационарный «всплеск» в зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от x (рис. 3).

Что касается области больших значений β и γ , то вырождение процесса здесь настолько велико, что говорить о взрыве уже нельзя.

Таблица 4
Значения $x_* = \frac{4}{e(1+\eta_0)^2}$ и $x_{\text{нест}} = \frac{1}{e\eta_0}$ для различных η_0

η_0	x_*	$x_{\text{нест}}$
0,8	0,455	0,46
0,5	0,65	0,73
0,1	1,22	3,68
0,05	1,34	7,36
0,01	1,45	36,8

Реакции со слабым автокатализом ($\eta_0 > 0,1$), как это отмечалось и ранее [1], по развитию процесса и характеристикам теплового взрыва ближе к реакциям первого порядка, чем к автокаталитическим. Так, для них невозможно квазистационарное протекание предвзрывного процесса (табл. 4), величины x_* и характер их зависимости от γ ближе к реакции первого порядка (см. рис. 2),

то же можно сказать и о зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от x (в областях невырожденного и вырожденного режимов теплового взрыва) (рис. 4).

АДИАБАТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Выше мы рассмотрели и проанализировали закономерности вырождения теплового взрыва для автокаталитических реакций вблизи предела воспламенения.

В данной части работы проведено такое рассмотрение в области гораздо выше предела воспламенения, где процесс можно считать адиа-

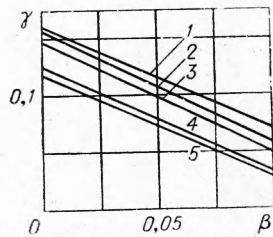


Рис. 5. Зависимость β' (β) (адиабатический режим).
1 — $\eta_0 = 0,01$; 2 — $\eta_0 = 0,05$;
3 — $\eta_0 = 0,1$; 4 — $\eta_0 = 0,5$;
5 — $\eta_0 = 0,8$.

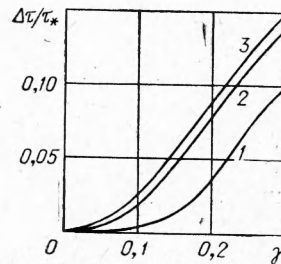


Рис. 6. Зависимость $\frac{\Delta \tau}{\tau_*}$ (γ) (адиабатический режим) $\eta = 0,01$.
1 — $\beta = 0$; 2 — $\beta = 0,08$; 3 — $\beta = 0,1$.

батическим, и получена нижняя граница вырожденного режима для разных η_0 (рис. 5):

$$\begin{aligned} \eta_0 = 0,01 & \quad \gamma'_{\text{пр}} + 0,9 \beta'_{\text{пр}} = 0,16; \\ \eta_0 = 0,05 & \quad \gamma'_{\text{пр}} + \beta'_{\text{пр}} = 0,16; \\ \eta_0 = 0,1 & \quad \gamma'_{\text{пр}} + \beta'_{\text{пр}} = 0,145; \\ \eta_0 = 0,5 & \quad \gamma'_{\text{пр}} + 0,9 \beta'_{\text{пр}} = 0,125; \\ \eta_0 = 0,8 & \quad \gamma'_{\text{пр}} + 0,9 \beta'_{\text{пр}} = 0,12. \end{aligned}$$

Данные табл. 1 и рис. 5 противоположны в смысле зависимости полученных границ от η_0 . Объясняется это тем, что в адиабатическом режиме рассматривались значения $\frac{\Delta \tau}{\tau_*}$ из зависимости $\theta(\tau)$, в которых величина $\Delta \tau$ при одном и том же γ почти не меняется с изменением η_0 , тогда как τ_* сильно зависит от критерия автокаталитичности и растет с его уменьшением (табл. 5). Это приводит к прямой зависимости $\frac{\Delta \tau}{\tau_*}$

Таблица 5

Сравнение величин $\Delta \tau$ и τ_* (адиабатический режим) для различных γ и η_0

γ	η_0									
	$\Delta \tau$					τ_*				
	0,01	0,05	0,10	0,50	0,80	0,01	0,05	0,10	0,50	0,80
0,03	0,0157	0,0157	0,0156	0,013	0,0116	39,3	14,21	8,28	1,99	1,29
0,05	0,0246	0,0248	0,0225	0,0278	0,0198	30,7	12,43	7,59	1,98	1,29
0,10	0,073	0,066	0,066	0,0525	0,0494	21,1	9,93	6,51	1,94	1,30
0,15	0,214	0,203	0,193	0,147	0,136	16,8	8,56	5,86	1,92	1,32

от η_0 при одном и том же γ , что результат, представленный на рис. 5. Незначительная зависимость $\frac{\Delta \tau}{\tau_*}$ от γ вплоть до сравнительно больших величин этого параметра (рис. 6) объясняет столь большие значения $\gamma_{пр}$ при соответствующих β . Верхняя граница вырожденного режима не может быть определена аналогичным образом из-за монотонной зависимости τ_* от γ (некоторые данные приведены в табл. 5).

ВЫВОДЫ

В работе проанализированы закономерности вырождения теплового взрыва автокаталитических реакций вблизи и вдали от предела воспламенения в широком диапазоне изменения параметров β и γ . Отмечены особенности вырождения для реакций с различным критерием автокаталитичности η_0 .

Поступила в редакцию
15/V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Годес, П. В. Мелентьев. ЖФХ, 1940, 14, 9.
2. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1958, 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, 70.
5. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 4, 18.