

С. И. Худяев
(Москва)

**ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА
САМОУСКОРЯЮЩИХСЯ РЕАКЦИИ**

На основе квазистационарной теории [1—2] вычислены основные характеристики теплового взрыва самоускоряющихся реакций, рассмотрена система уравнений теплового взрыва в приближении Н. Н. Семёнова (отсутствие распределения температуры в реакционном объеме), что в задачах с ньютоновским теплообменом в определенном смысле [3] отвечает случаю малых значений критерия Био (B). Однако, несмотря на простоту этой системы уравнений, временные характеристики теплового взрыва (период индукции над пределом самовоспламенения и время достижения максимальной температуры под этим пределом) получаются в неэлементарных квадратурах, что затрудняет их практическое использование.

В настоящей работе в рамках квазистационарной теории рассматривается случай больших значений B и для цилиндрической области даются аналитические формулы, выражающие зависимость указанных характеристик от существенных параметров задачи и обеспечивающие достаточно хорошую точность.

В работе обсуждается также характер зависимости от других параметров. Отмечается, в частности, что формулы, полученные для цилиндрической области при $B = \infty$, применимы для любой геометрии области при любом B .

Нестационарная краевая задача первого рода ($B = \infty$) для цилиндрической области в безразмерных величинах записывается в следующем виде:

$$\gamma \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} \cdot \varphi(\eta) + \frac{1}{\delta} \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial \theta}{\partial x} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} \varphi(\eta), \quad (2)$$

$$\theta(x, 0) = \eta(x, 0) = 0; \quad \theta(1, \tau) = 0; \quad \frac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial x} = 0. \quad (3)$$

Здесь θ — разогрев, η — глубина превращения. Функция $\varphi(\eta)$ характеризует кинетику химической реакции. Для самоускоряющихся реакций

$$\varphi(\eta) = (\eta_0 + \eta)(1 - \eta) \quad (4)$$

$\beta, \gamma, \delta, \eta_0$ — параметры; x — безразмерный переменный радиус, $0 \leq x \leq 1$; τ — безразмерное время.

Относительно связи этих величин с размерными см. [2—4].

Для задачи о тепловом взрыве характерна малость параметров β и γ . Этим оправдываются следующие допущения:

1. $e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} \approx e^\theta$ (см. [4]);
2. $\gamma \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \approx 0$ (см. [1, 2]).

Первое допущение обычно делается в стационарных задачах, где $\theta < \theta_m$ (θ_m — максимальный предвзрывной разогрев). В настоящей работе при вычислении временных характеристик в рамках квазистационарной теории не применялись разогревы выше θ_m , поэтому допущение 1 остается в силе.

Второе допущение при малых η_0 оправдано в достаточно большом диапазоне изменения параметра δ даже над пределом самовоспламенения.

Система (1)—(3) примет следующий вид:

$$\frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \delta \varphi(\eta) e^\theta = 0; \quad \theta(1, \tau) = 0; \quad \frac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = e^\theta \varphi(\eta); \quad \eta(x, 0) = 0. \quad (6)$$

Задача состоит в определении момента τ , когда либо $\frac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial x} = 0$, либо $\theta(0, \tau) = \theta_m$. Первое равенство наступает при $\delta \leq \delta_0$, где δ_0 — предел самовоспламенения, второе — при $\delta > \delta_0$. Ясно, что τ является функцией параметров δ и η_0 .

Можно показать, что $\tau = \tau(\delta, \eta_0)$ на самом деле не зависит от размера области, входящего в определение параметра δ [4], поэтому $\tau(\delta, \eta_0)$ лучше представлять в виде

$$\tau = \tau(\Delta, \eta_0),$$

где $\Delta = \frac{\delta}{\delta_0}$, а δ_0 — предел самовоспламенения [3].

Введение параметра Δ оказывается удобным и в случае произвольной области при любом B .

Система (5)—(6) решается приближенно, где в уравнении (5) $\eta = \eta(0, \tau)$. Тогда вместо (5) возникает задача Д. А. Франк-Каменецкого [4]

$$\frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \lambda e^\theta = 0; \quad \theta(1) = 0; \quad \frac{\partial \theta(0)}{\partial x} = 0, \quad (7)$$

где $\lambda = \delta \varphi(\eta(0, \tau))$, которая решается независимо от (6) и дает решение $\theta(x, \lambda)$, зависящее от $\eta(0, \tau)$ как от параметра. Устойчивым, согласно [5], решением задачи (7) является

$$\theta(x, \lambda) = -2 \ln \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{\lambda}{2}} + \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\lambda}{2}} \right) x^2 \right]. \quad (8)$$

Таким образом, делается еще одно допущение.

3. Решение системы (5)—(6) близко к решению (6)—(7).

Это допущение не вызывает сомнения в случае краевой задачи третьего рода с малым B . Для задачи (5)—(6) оно, безусловно, оправ-

дано при малых δ , когда процесс почти изотермический. Однако такое допущение не приводит к ошибкам в большом диапазоне изменения δ даже над пределом самовоспламенения.

Грубо это можно объяснить тем, что процесс в основном определяется областью вблизи максимальной температуры, где $\eta(x, \tau) \approx \eta(0, \tau)$. Заметное отклонение $\eta(x, \tau)$ от $\eta(0, \tau)$ при x , близких к 1, что соответствует заметному изменению функции источника в уравнении (5), к ошибкам не приводит, так как все тепло из этой области уносится через границу.

Ниже дается оценка погрешности допущения 3.

Решение (8) имеет смысл при $\lambda \leq 2$, так что при $\delta \leq \frac{2}{\max \varphi(\eta)} \theta$ определено при любом η , $0 \leq \eta \leq 1$, т. е. при любом τ , и достигает своего максимума в точке $\varphi(\eta)$ или, согласно (4), при

$$\eta = \eta_1 = \frac{1 - \eta_0}{2}. \quad (9)$$

При $\delta > \frac{2}{\max \varphi(\eta)}$ решение θ определено не при всех η , а лишь при $\eta \leq \eta_2$, где

$$\eta_2 = \frac{1 - \eta_0 - \sqrt{(1 - \eta_0)^2 - 4 \left(\frac{2}{\delta} - \eta_0 \right)}}{2} \quad (10)$$

и определяется как меньший корень уравнения $\varphi(\eta) = \frac{2}{\delta}$. Правда, в режиме остывания при $\eta \geq \eta_3$, где η_3 — больший корень этого уравнения, снова появляется решение θ по формуле (8). Это решение в настоящей работе не рассматривается.

Очевидно, нужно считать, что при $\delta > \frac{2}{\max \varphi(\eta)}$ происходит тепловой взрыв, а

$$\delta_0 = \frac{2}{\max \varphi(\eta)} = \frac{2 \cdot 4}{(1 + \eta_0)^2} \quad (11)$$

есть критическое условие воспламенения. В общем случае в формуле (11) вместо двойки надо поставить критическое условие соответствующей задачи Д. А. Франк-Каменецкого.

Вводя параметр $\Delta = \frac{2}{\delta_0}$ и беря θ при $x=0$ из (8) — (11), получим:

$$\begin{aligned} \theta &= -2 \ln \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4\Delta\varphi(\eta)}{(1 + \eta_0)^2}} \right); \\ \eta_1 &= \frac{1 - \eta_0}{2}; \\ \eta_2 &= \frac{1}{2} \left(1 - \eta_0 - (1 + \eta_0) \sqrt{\frac{\Delta - 1}{\Delta}} \right) \quad (\Delta > 1). \end{aligned} \quad (12)$$

Формула (12) определяет максимальную глубину предвзрывного разложения. В предположениях 1—3 она не зависит ни от формы области, ни от B . Поэтому формула (12), естественно, совпадает с соответствующей формулой из работ [1—2].

Для функции $\tau(\Delta, \eta_0)$ из уравнения (6) получим выражение:

$$\tau(\Delta, \eta_0) = \frac{1}{4} \int_0^{\eta(\Delta, \eta_0)} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4\Delta\varphi(\eta)}{(1 + \eta_0)^2}} \right)^2 \frac{d\eta}{\varphi(\eta)}, \quad (13)$$

где
$$\eta(\Delta, \eta_0) = \begin{cases} \eta_1 & \text{при } \Delta \leq 1, \\ \eta_2 & \text{при } \Delta > 1. \end{cases}$$

Интеграл (13) выражается через элементарные функции. Опуская выкладки, приведем окончательный результат.

Предположим, что

$$\tau_1 = \tau_1(\Delta) = \begin{cases} 1 & \text{при } \Delta \leq 1 \\ 2(\Delta - \sqrt{\Delta(\Delta - 1)}) - 1 & \text{при } \Delta > 1, \end{cases}$$

$$\tau_2 = \tau_2(\Delta, \eta_0) = \sqrt{(1 + \eta_0)^2 - 4\Delta\eta_0},$$

$$\tau_3 = \tau_3(\Delta, \eta_0) = (1 + \eta_0)^2 - 2(\Delta + 1)\eta_0;$$

$$\tau_4 = \tau_4(\Delta) = \frac{1}{2} |\sqrt{\Delta} - 1| \ln |\Delta - 1|, \quad \tau_4(1) = \lim_{\Delta \rightarrow 1} \tau_4(\Delta) = 0,$$

тогда

$$\tau(\Delta, \eta_0) = \frac{1}{1 + \eta_0} \left\{ \ln \frac{\sqrt{\tau_1}}{\eta_0} + \frac{1}{2} \ln \frac{(1 - \eta_0)\tau_2 + \tau_3 + \tau_4 - \sqrt{\Delta} \ln \frac{\sqrt{\Delta}(1 - \eta_0) + \tau_2}{1 + \eta_0}}{2} + \tau_4 - \Delta \left(\frac{1}{1 + \eta_0} - \frac{1}{1 + \tau_1} \right) \right\}. \quad (14)$$

Особенно простое выражение получается для критического периода индукции $\tau_0(\eta_0) = \tau(1, \eta_0)$:

$$\tau_0(\eta_0) = \frac{1}{1 + \eta_0} \left(\ln \frac{1 + \eta_0}{2\eta_0} - \frac{1 - \eta_0}{2(1 + \eta_0)} \right). \quad (15)$$

Как и в [1, 2], $\tau(\Delta, \eta_0) \rightarrow \frac{1}{1 + \eta_0} \ln \frac{1}{\eta_0}$ при $\Delta \rightarrow 0$ и формула (14) теряет смысл при $\Delta > \frac{1}{4\eta_0} (1 + \eta_0)^2$, когда квазистационарное приближение становится невозможным, задача (5) становится неразрешимой уже при $\tau = 0$.

Таким образом, получены приближенные (допущения 1—3) аналитические формулы для основных характеристик нестационарной задачи о тепловом взрыве.

Считая вопрос о несущественности параметров β и γ (допущения 1, 2) достаточно обоснованным [2, 4], ограничимся оценкой погрешности допущения 3, покажем также применимость формул (14), (15) при любом B . Прежде всего заметим, что для определения основных характеристик существенным является лишь участок возрастания $\varphi(\eta)$. Учитывая это, а также результаты [5], даже для общей задачи — в произвольной области и при любом B — нетрудно показать, что каждое из трех допущений приводит к увеличению θ и η и, следовательно, к уменьшению временных характеристик.

Таким образом, формула (14) дает приближение снизу к истинной зависимости.

Более сложным является вопрос о характере зависимости от B и от геометрии области. Однако, для областей простейших форм [3] мож-

но утверждать, что $\tau(\Delta, \eta_0, B)$ является убывающей функцией B , и, следовательно, для цилиндрической области в предположении 1, 2 имеем

$$\tau(\Delta, \eta_0) \leq \tau(\Delta, \eta_0, \infty) < \tau(\Delta, \eta_0, 0) \equiv \bar{\tau}(\Delta, \eta_0).$$

Отклонение $\tau(\Delta, \eta_0)$ (14) от $\bar{\tau}(\Delta, \eta_0)$ обусловлено, во-первых, зависимостью от B , во-вторых, погрешностью допущения 3, так что последняя меньше, чем это отклонение. Сравним эти функции. $\bar{\tau}(\Delta, \eta_0)$ получена в работах [1, 2]:

$$\bar{\tau}(\Delta, \eta_0) = \frac{1}{1 + \eta_0} \int_{x_0}^{x_1} \frac{(1 - x \Delta) e^{-x \Delta} dx}{x \sqrt{1 - x e^{1 - x \Delta}}}, \quad (16)$$

где x_0 определяется как меньший корень уравнения

$$x_0 e^{1 - x_0 \Delta} = \frac{4\eta_0}{(1 + \eta_0)^2};$$

$x_1 = 1$ при $\Delta \geq 1$, а при $\Delta < 1$ x_1 определяется как меньший корень уравнения

$$x_1 e^{1 - x_1 \Delta} = 1.$$

Таблица 1, в которой помещены значения $\tau_0(\eta_0)$ (15) и $\bar{\tau}_0(\eta_0) = \bar{\tau}(1, \eta_0)$ при различных значениях (η_0), показывает, что отклонение небольшое и уменьшается с уменьшением (η_0).

Из табл. 2, где $\eta_0 = 0,01$ приведены значения $\tau(\Delta, \eta_0)$ и $\bar{\tau}(\Delta, \eta_0)$ при различных значениях Δ , видно, что отклонение растет с увеличением Δ и достигает 10% при $\Delta = 8$. Эти таблицы показывают, что, во-первых, зависимость от B слабая, во-вторых, погрешность допущения 3 мала и что формулы (14) и (15) применимы при любом B . Надо только знать соответствующее значение δ_0 .

Правильность допущения Н. Н. Семенова [3] показывает, что зависимость от B слаба для любой области. Следовательно, формула (16),

Таблица 2

	Δ										
	0,5	0,7	0,9	1	1,1	1,3	1,5	2	3	5	8
τ	4,05	3,81	3,57	3,40	3,13	2,80	2,58	2,21	1,74	1,22	0,78
$\bar{\tau}$	4,17	3,99	3,78	3,64	3,28	2,95	2,73	2,34	1,86	1,32	0,87

которая не связана с конкретной формой области, а значит, и формулы (14), (15) применимы для любой области.

В заключение автор выражает глубокую благодарность А. Г. Мержанову за ряд ценных замечаний, а также В. Х. Изаксону, выполнившему необходимые расчеты по формуле (16).

Поступила в редакцию
2/XI 1964

