

**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.

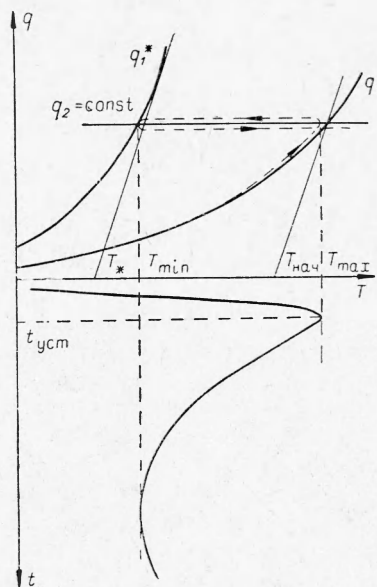
Квазистационарная система уравнений теплового баланса и химической кинетики в этом случае имеет вид:

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

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

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

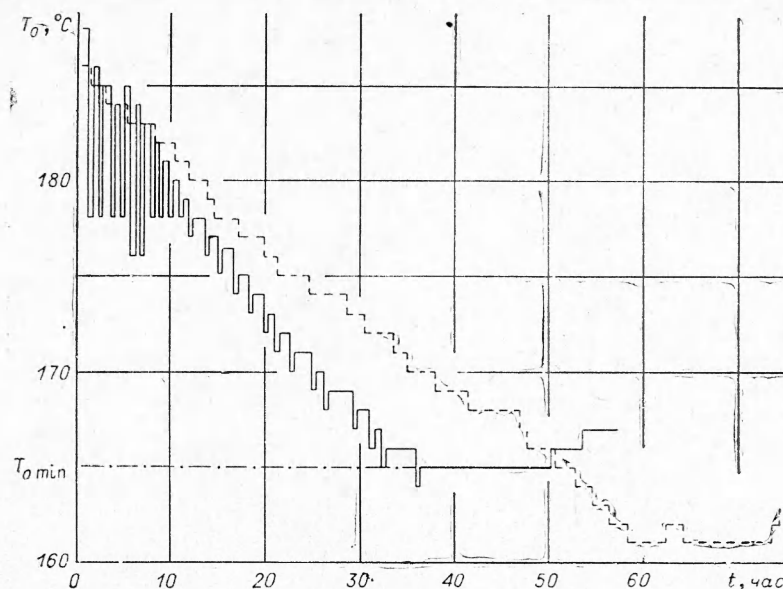


Рис. 2. Экспериментальные кривые изменения температуры теплоносителя со временем при постоянном теплоотводе из зоны реакции.

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

Таблица 3
Сравнение T_* , определенных динамическим и статическим методами
(с распределением температур)

Вещество	V_i	$d, \text{см}$	l/d	$\rho, \text{г/см}^3$	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$b_{\text{ц}} = \text{const}$	$T_0 \text{ min}, ^\circ\text{C}$	$T_{*\text{дин}}, ^\circ\text{C}$	$T_{*\text{стат}}, ^\circ\text{C}$
Пироксилин	5,5	4	1	1,5	99	6	92	96,5	95
Вещество № 2	5,5	2	2	1,6	186	2,8	161,5	173	171
		4			188	5,3	165	171,0	
		5			170	3,5	142	151,0	
					175	2,8	136	147,5	
Бихромат аммония	20	1,2	1,6	2	223	4	216,5	221,0	219,0

Таблица 4

Значение максимальных предвзрывных
разогревов для разных веществ

Вещество	b_*	Источник
Тетрил	10	[2]
Пироксилин . .	10	по формуле (6)
Бихромат ам- мония	8	статические опыты при T_*
Оксалат се- ребра	5	по формуле (6)
Вещество № 2	11	статические опыты при T_*

Таблица 5

Экспериментальные значения эффективности динамического метода

Вещество	τ_0	$d, \text{см}$	$b = \text{const}$	$t_{\text{дин}}, \text{час}$	$t_{\text{стат}}, \text{час}$	$\varepsilon = \frac{t_{\text{стат}}}{t_{\text{дин}}}$
Тетрил	~0,2	0,85	4,5	2,2	2,6	~1,2
				4,2	7,9	~1,9
Вещество № 2	~0,02	2		2,8	65	~2,7
				5,3	34	~5,2
				4	161	
				5	260	
				2,8	1290	~5

Поступила в редакцию
28/1 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 128, 6.
2. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. ЖФХ, 1964, 38, 11.
3. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. ЖФХ, 1960, 34, 10, стр. 2235.
4. А. Г. Струнина, А. Г. Мержанов, З. Б. Майофис. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 2.
5. А. Г. Струнина, В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2.
6. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. ОНТИ, 1934.
7. С. И. Худяев. Научно-технические проблемы горения и взрыва. 1965, 1.
8. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1958, 120, 6, стр. 1271.
9. А. Г. Струнина, В. Г. Абрамов, и др. ФГВ. 1966, 2.