A. G. Merzhanov, F. I. Dubovitskii, Quasi-stationary thermal regime of explosive reaction processes,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1958, Volume 120, Number 5, 1068–1071

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 120, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. МЕРЖАНОВ и Ф. И. ДУБОВИЦКИЙ

КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЙ ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ ПРОТЕКАНИЯ ВЗРЫВНЫХ РЕАКЦИЙ

(*Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 3 II 1958*)

Нестационарная система уравнений, описывающая тепловой взрыв, в безразмерных переменных *, имеет вид

$$\gamma \frac{d\theta}{d\tau} = e^{\theta}\varphi(\eta) - \frac{1}{\varkappa}\theta, \tag{1}$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = e^{\theta}\varphi(\eta). \tag{2}$$

Начальные условия: $\tau = 0$, $\eta = 0$, $\theta = 0$, $\eta = \frac{C_0 - C}{C_0}$ — глубина превращения; $\theta = \frac{E}{RT_0^2}(T - T_0)$ — разогрев; $\tau = k_0 e^{-E/RT_0} t$ — время;

$$\varkappa = \frac{1}{4e\delta_{\text{кр}}} \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} d^2 k_0 e^{-E/RT_0}; \quad \gamma = \frac{c\rho}{Q} \frac{RT_0^2}{E};$$

$\varphi(\eta)$ — функция, выражающая закон протекания реакции в изотермических условиях.

Критерий $\varkappa$ выражает связь между константами и условиями протекания реакции. Критерий γ характеризует взрывные свойства реакции. Чем меньше γ, тем взрывные свойства выражены резче.

Обозначения: C — концентрация исходных продуктов; C_0 — начальное значение концентрации исходных продуктов; T — температура (град.); T_0 — начальное значение температуры (град.); t — время (сек.); d — диаметр реакционного сосуда (см); E — энергия активации (кал/моль); k_0 — предэкспонент (сек$^{-1}$); Q — тепловой эффект реакции (кал/см^3); λ — теплопроводность (кал/см · сек · град.); c — удельная теплоемкость (кал/г · град); ρ — плотность (г/см^3); $\delta_{\text{кр}}$ — критическое значение параметра Франк-Каменецкого ([1]) (для плоско-параллельного сосуда 0,88; цилиндрического 2,00; сферического 3,32).

Общее исследование такого типа системы проведено Тодесом ([2-4]). Им получены выражения для взрывного предела, а также методами численного интегрирования рассмотрена кинетика реакции и разогрева. Анализируя результаты Тодеса и собственные экспериментальные данные, мы пришли к выводу, что в определенных условиях имеет место квазистационарный режим протекания реакции, при котором величина теплонакопления мала по сравнению с величиной теплоприхода (почти все выделенное тепло уводится из зоны реакции) и ею можно пренебречь. Процесс такого протекания реакции состоит как бы из ряда равновесных, стационарных положений. Переход из одного положения в другое происходит за счет изотермического изменения скорости реакции, а следовательно, и теплоприхода. Это значит, что при квазистационарном режиме главную роль в неизотермическом протекании реакции играет не теплонакопление, а изотерми-

* При преобразовании к безразмерным переменным был использован способ разложения экспоненты, предложенный Франк-Каменецким ([1]).

ское изменение скорости *. Такой процесс возможен, если время установления теплового равновесия намного меньше времени реакции, т. е. если за время установления положение равновесия смещается незначительно.

Для самоускоряющихся в изотермических условиях реакций рассмотрение квазистационарного режима дает возможность получить все основные характеристики явления теплового взрыва — критическое условие (взрывной предел), глубину предвзрывной реакции, период индукции.

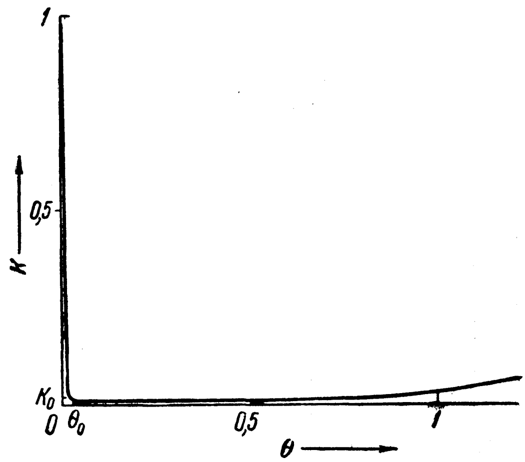

Рис. 1. Зависимость K от θ при $\gamma = 0{,}005$, $\eta_0 = 0{,}01$, $\varkappa = 1{,}55$

Рассмотрим, не уменьшая общности выводов, простейший тип самоускоряющихся реакций — автокаталитические реакции 1-го порядка:

$$\varphi(\eta) = (\eta + \eta_0)(1 - \eta),$$

где η_0 — критерий автокаталитичности, величина существенно малая ($10^{-1} - 10^{-3}$). Критерий η_0, который, вообще говоря, зависит от T, при интегрировании можно считать постоянным ([4]).

Квазистационарная система уравнений имеет вид

$$e^{\theta}(\eta + \eta_0)(1 - \eta) - \frac{1}{\varkappa}\theta = 0, \tag{3}$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = e^{\theta}(\eta + \eta_0)(1 - \eta). \tag{4}$$

При $\tau = 0$ $\eta = 0$.

Уравнение (3) выражает равновесную зависимость между разогревом и глубиной превращения. Анализ этой зависимости показывает, что квазистационарный режим над взрывным пределом может существовать в интервале $\theta_0 < \theta < 1$ при значениях $\varkappa < 1 / e\eta_0$. Наименьший квазистационарный разогрев θ_0 находится из выражения

$$\theta_0 e^{-\theta_0} = \varkappa\eta_0.$$

При $\theta < \theta_0$ квазистационарный режим еще не установился, при $\theta > 1$ — уже нарушился. При $\varkappa > 1 / e\eta_0$ специфика самоускоряющейся реакции не играет роли (условию взрыва удовлетворяет начальная скорость), и квазистационарное протекание в принципе невозможно.

В результате решения системы уравнений (3) — (4) получены выражения: критическое условие

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

глубина предварительной реакции

$$\eta_{\text{взр}} = \frac{1 - \eta_0}{2} - \sqrt{\left(\frac{1 + \eta_0}{2}\right)^2 - \frac{1}{e\varkappa}};$$

период индукции

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{1}{2}\int_{\theta_0}^{1} \frac{(1 - \theta)e^{-\theta}d\theta}{\theta\sqrt{\left(\frac{1 + \eta_0}{2}\right)^2 - \frac{1}{\varkappa}\theta e^{-}}}.$$

* В адиабатическом режиме, например, наоборот — главную роль играет теплонакопление.

Период индукции (размерный) на взрывном пределе равен

$$t_{кр} = \frac{1}{k_0 (1 + \eta_0)} e^{E/RT_0} \int\limits_{\theta_0 (\eta_0)}^{1} \frac{(1-\theta) e^{-\theta} d\theta}{\theta \sqrt{1 - \theta e^{(1-\theta)}}} .$$

Как видно из этого выражения, $t_{кр}$ определяется только константами скорости изотермической реакции и не зависит от таких существенных для теплового взрыва величин, как Q, λ и др., которые влияют лишь на положение взрывного предела. Этим свойством можно воспользоваться для определения констант скорости по экспериментальным данным теплового взрыва.

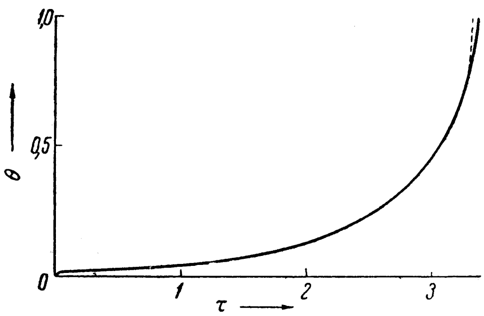

Рис. 2. Кривые зависимости θ от τ, полученные в результате решения нестационарной системы (сплошная линия) и квазистационарной системы (пунктирная линия). Значения параметров те же, что для рис. 1

Временное протекание реакции удобно рассчитывать по формуле

$$\tau = \varkappa \int\limits_{0}^{\eta} \frac{d\eta}{\theta(\eta, \varkappa, \eta_0)} .$$

$\theta(\eta, \varkappa, \eta_0)$ находится из уравнения (3).

Для решения вопроса об условиях существования квазистационарного режима введем в рассмотрение величину

$$K = \gamma \frac{d\theta}{d\eta} .$$

Эта величина представляет собой отношение скорости теплонакопления к скорости теплоприхода и характеризует режим протекания реакции. Для адиабатического режима $K = 1$, для стационарного $K = 0$, для квазистационарного $K \ll 1$.

На рис. 1 представлена зависимость K от θ, полученная численным интегрированием. За критерий квазистационарности можно выбрать значение K в точке θ_0. Приближенный (справедливый при малых K) расчет дает

$$K_0 \simeq \frac{\varkappa\gamma}{(1-\theta_0) e^{-\theta_0}} . \qquad (5)$$

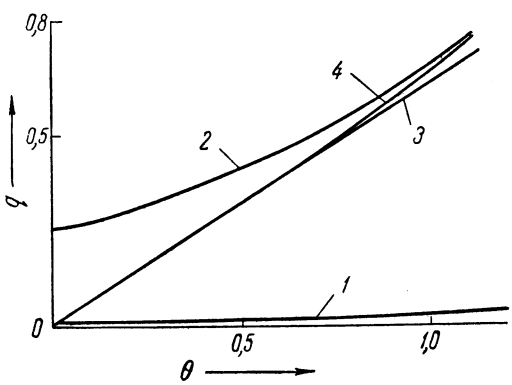

Рис. 3. Графическая интерпретация уравнения теплового баланса. *1* и *2* — кривые теплоприхода, соответствующие начальной и максимальной скорости; *3* — прямая теплоотвода; *4* — интегральная кривая теплоприхода. Значения параметров те же, что для рис. 1

Квазистационарный режим можно рассматривать как предельный вид неизотермического протекания реакции при $K_0 \to 0$. Величина K_0 может быть мала либо вследствие малости $\varkappa$ (условия близки к изотермическим), либо за счет того, что мало γ. Для реакций, приводящих процесс к тепловому взрыву, γ порядка 10^{-2}—10^{-3}. Поэтому квазистационарный режим самоускоряющихся реакций всегда существует и над взрывным пределом (когда $\varkappa$ не мало). Ширина области (по $\varkappa$) квазистационарного протекания предвзрывной реакции зависит от степени самоускорения. Для реакций с нормальной кинетикой квазистационарный режим существует только под взрывным пределом за максимумом разогрева, и, естественно, интереса не представляет.

Процесс установления квазистационарного режима может быть исследован путем решения системы уравнений (1), (2) при $0 < \theta < \theta_0$ и $0 < \eta < \eta_{уст}$. Условию квазистационарности соответствует $\eta_{уст} \ll \eta_0$. В результате приближенного решения при малых значениях θ_0 (удовлетворяющих представлению $e^{\theta_0} \approx 1 + \theta_0$) получены выражения для $\eta_{уст}$ и $\tau_{уст}$

$$\ln\left(\frac{1}{1-\varkappa\eta_0}\frac{\eta_{уст}}{\eta_0}\right) + \varkappa\eta_0 = -\frac{(1-\varkappa\eta_0)^2}{\varkappa\gamma}\frac{\eta_{уст}}{\eta_0},$$

$$\tau_{уст} = -\frac{\varkappa\gamma}{1-\varkappa\eta_0}\ln\left(\frac{1}{1-\varkappa\eta_0}\cdot\frac{\eta_{уст}}{\eta_0}\right).$$

На рис. 2 приведены кривые $\theta(\tau)$, полученные численным интегрированием системы (1) — (2) и из решения системы (3) — (4) с поправкой на установление.

Если реакция протекает неквазистационарно за счет того, что недостаточно мало γ, то для $\tau_{инд}$ можно дать следующую оценку:

$$\varkappa\int\limits_{\theta}^{\eta_{взр}}\frac{d\eta}{\theta(\varkappa, \eta)} < \tau_{инд} < \int\limits_{0}^{\eta_{взр}}\frac{d\eta}{\varphi(\eta)}.$$

Нижняя оценка получена в предположении, что $\eta_{взр}$ достигается квазистационарно, верхняя — изотермически.

Квазистационарный режим удобно наблюдать на диаграмме (рис. 3), как близость интегральной кривой теплоприхода к прямой теплоотвода.

Авторы выражают благодарность акад. Н. Н. Семенову и чл.-корр. АН СССР Я. Б. Зельдовичу за ценные консультации при выполнении работы.

Поступило
3 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, **13**, 738 (1939). [2] О. М. Тодес, ЖФХ, **13**, 868 (1939). [3] О. М. Тодес, П. В. Мелентьев, ЖФХ, **13**, 1594 (1939). [4] О. М. Тодес, П. В. Мелентьев, ЖФХ, **14**, 1026 (1940).