

УДК 534.222.2

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

А. Г. Мержанов и Ф. И. Дубовицкий

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	656
II. Обобщение и развитие классической теории теплового взрыва	657
III. Режимы теплового взрыва, не описываемые классической теорией	670
IV. Методы экспериментального исследования и вопросы проверки теории	674
V. Механизм теплового взрыва в конденсированных средах	677

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области теплового взрыва за последнее время получили широкое развитие в связи с задачами как научного, так и практического характера. Эти исследования имеют большое значение для развития не только физики горения и взрыва, одним из разделов которой является теория теплового взрыва, но и таких фундаментальных областей знания, как химическая кинетика и теория теплопередачи. Явление теплового взрыва используется в лабораторной практике как метод физико-химического исследования. Тепловой взрыв представляет собой простейшую форму превращения вещества из рассматриваемых в физике горения и взрыва. Поэтому аппарат теории теплового взрыва находит применение при изучении и таких более сложных явлений, как инициирование взрыва внешним (нетепловым) воздействием (ударом, трением и др.), многостадийное горение, детонация. Практический интерес к процессам теплового взрыва связан, в основном, с вопросами техники безопасности при определенного рода работах с взрывчатыми системами (переработка, изготовление изделий, проведение взрывных работ в высокотемпературных скважинах и др.). Во многих случаях на основе теории теплового взрыва принципиально возможно предвычислить безопасные условия, исключающие самопроизвольное возникновение взрыва.

Впервые в количественной форме теория теплового взрыва была сформулирована в 1928 г. Семеновым¹, который, используя простейшие представления о закономерностях выделения и отвода тепла, рассчитал критические условия теплового взрыва и предвзрывной разогрев. Эта работа Семенова заложила основы для развития теории теплового взрыва и стимулировала проведение целого ряда исследований, выполненных в 30-х годах Тодесом, Райсом, Франк-Каменецким и др.²⁻¹⁰. Обобщение этих работ, которое мы будем в дальнейшем называть классической теорией теплового взрыва, дано в обзорной статье Семенова¹¹ и монографиях Франк-Каменецкого¹² и Семенова¹³.

Так как в 30-х годах в химической кинетике интенсивно развивались исследования газофазных реакций, газы представляли собой основной объект изучения в классической теории теплового взрыва. В последую-

ящие годы, в связи с большим интересом, проявляемым к конденсированным объектам, начались систематические исследования теплового взрыва в конденсированных средах, значительно развившие как общие положения теории, так и специфические вопросы, характерные для конденсированной фазы.

В литературе отсутствуют работы, обобщающие исследования, выполненные после создания классической теории теплового взрыва. Лишь некоторые из них обсуждены в¹⁴ под углом зрения теплофизических аспектов теории теплового взрыва. В связи с этим данный обзор представляет определенный интерес, так как позволяет оценить современное состояние теории теплового взрыва и пути ее дальнейшего развития.

II. ОБОБЩЕНИЕ И РАЗВИТИЕ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

Постановка задачи о тепловом взрыве в классической теории заключается в следующем: задана область (сосуд), внутри которой находится реагирующее вещество; известны кинетические закономерности тепловыделения; известен механизм теплопередачи внутри области; заданы начальные и граничные условия — определить основные характеристики явления (критические условия и период индукции). При конкретном выражении закономерностей тепловыделения и теплоотвода классическая теория исходит из простейшей модели явления, присущей газовым системам.

Обобщая и конкретизируя некоторые исходные предпосылки работ Семенова, Франк-Каменецкого и Тодеса, сформулируем основные черты классической модели явления следующим образом:

1. Реакция, протекающая в рассматриваемой области, является одностадийной и необратимой.

2. Теплопередача в зоне реакции осуществляется путем теплопроводности. Движение реагирующего вещества и связанный с ним конвективный механизм передачи тепла отсутствуют.

3. Исходное вещество и продукты реакции находятся в одном фазовом состоянии, т. е. протекание реакции не сопровождается какими-либо фазовыми превращениями.

4. Граница рассматриваемой области непрочищаема для вещества. Теплообмен на границе происходит по закону Фюттона.

5. Величины, характеризующие физические свойства вещества (теплопроводность, теплоемкость, плотность), химическую реакцию (энергия активации, предэкспоненциальный фактор, тепловой эффект) и условия протекания процесса (давление, температура окружающей среды, форма и размеры области, коэффициент теплоотдачи) в ходе процесса не изменяются.

Эта простейшая модель явления получила распространение при рассмотрении теплового взрыва не только в газообразных, но и в конденсированных средах.

Математическая постановка задачи, удовлетворяющая сформулированным положениям, сводится к хорошо известным из классической теории уравнениям:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = Q \frac{\partial \eta}{\partial t} + \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{n}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \varphi(\eta)$$

Границные условия: $x = 0; \frac{\partial T}{\partial x} = 0; x = r; -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha (T - T_0)$

Начальные условия: $t = 0; T = T_h; \eta = 0$

Рассматриваются симметричные области: плоскопараллельная ($n=0$), цилиндрическая ($n=1$) и сферическая ($n=2$).

Обозначения:

T — температура в зоне реакции ($^{\circ}\text{К}$)

T_0 — температура окружающей среды ($^{\circ}\text{К}$)

T_h — начальная температура вещества ($^{\circ}\text{К}$)

η — глубина превращения

x — пространственная координата (см)

r — характерный размер области (радиус сосуда) (см)

t — время (сек.)

Q — тепловой эффект реакции ($\text{кал}/\text{см}^3$)

E — энергия активации ($\text{кал}/\text{моль}$)

k_0 — предэкспоненциальный фактор ($1/\text{сек}$)

λ — коэффициент теплопроводности вещества ($\text{кал}/\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$)

c — удельная теплоемкость ($\text{кал}/\text{г} \cdot \text{град}$)

ρ — плотность ($\text{г}/\text{см}^3$)

α — коэффициент теплоотдачи ($\text{кал}/\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$)

Функция $\varphi(\eta)$ выражает закон протекания реакции в изотермических условиях.

$\varphi(\eta) \equiv 1$ — реакция нулевого порядка

$\varphi(\eta) = (1 - \eta)^m$ — реакция m -го порядка

$\varphi_1(\eta) = (\eta + \eta_0)(1 - \eta)$ — автокаталитическая реакция 1-го порядка

η_0 — критерий автокаталитичности (отношение начальной скорости реакции к автокаталитической константе)

Эта система уравнений, приведенная к безразмерным величинам по схеме Франк-Каменецкого, имеет вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \varphi(\eta) \exp \frac{\theta}{1 + \beta \theta} + \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{n}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right); \quad \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma \varphi(\eta) \exp \frac{\theta}{1 + \beta \theta} \quad (1)$$

Границные условия: $\xi = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0, \xi = 1, \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = -Bi \cdot \theta$

Начальные условия: $\tau = 0, \theta = -\theta_h, \eta = 0$

Безразмерные переменные:

$$\theta = \frac{E}{RT_{01}^2} (T - T_0) — \text{разогрев}$$

$\xi = \frac{x}{r}$ — координата

$$\tau = t \cdot \frac{Q}{c\rho} \frac{E}{RT^2} k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT_0} \right) — \text{время}$$

Безразмерные параметры:

$$\delta = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT_0} \right) — \text{критерий Франк-Каменецкого, выра-}$$

жающий соотношение между масштабами теплоприхода и теплоотвода (основной параметр в теории теплового взрыва).

$Bi = \frac{\alpha r}{\lambda}$ — известный в теории теплопередачи критерий Био, характеризующий соотношение между внешней и внутренней теплопередачей. Случай $Bi \rightarrow \infty$ соответствует постоянству температуры поверхности, а $Bi \rightarrow 0$ — отсутствию градиентов температур в рассматриваемой внутренней области.

$\theta_n = \frac{E}{RT_0^2} (T_0 - T_n)$ — начальный температурный напор окружающей среды, характеризующий роль стадии прогрева вещества
 $\beta = \frac{RT_0}{E}$; $\gamma = \frac{c_p}{Q} \frac{RT_0^2}{E}$ — параметры, характеризующие «качество» теплового взрыва как предельного режима неизотермического протекания реакции.

Для нормальных, невырожденных режимов $\beta \ll 1$ и $\gamma \ll 1$, и обычно в теории теплового взрыва рассматривают предельные случаи $\beta \rightarrow 0$ и $\gamma \rightarrow 0$.

Решение общей системы уравнений (1) связано с большими математическими трудностями. В связи с этим в классической теории были разработаны приближенные подходы к решению задачи, получившие название стационарной и нестационарной теории теплового взрыва. Конкретные случаи решения системы уравнений теплового взрыва, рассмотренные в классической теории, а также в последующих работах, приведены в табл. 1. Как видим, обобщение и развитие классической теории пошли по пути учета стадии прогрева, рассмотрения различных условий теплообмена на поверхности, выяснения роли изотермического самоускорения реакции (автокатализа). Кроме этого, разрабатывались различные приближенные приемы в рамках стационарной и нестационарной теорий.

Рассмотрим кратко основные результаты работ, направленных на обобщение и развитие классической теории.

ТАБЛИЦА 1

Рассматриваемые случаи						Характер решений	Метод решения	Ссылки на литературу
θ_n	n	Bi	β	γ	$\varphi(\eta)$			
—	—	$\rightarrow 0$	β	—	1	стаци.	аналит.	1
—	—	0	β	γ	$1-\eta$; $(1-\eta)^2$	нестаци.	аналит.	2
$\theta_n \leq 0$	—	$\rightarrow 0$	β	γ	$(\eta+\eta_0)(1-\eta)$	нестаци.	числ. интегр.	4,5
—	0	∞	0	—	1	стаци.	аналит.	
—	1; 2	∞	0	—	1	стаци.	числ. интегр.	
0	—	$\rightarrow 0$	0	γ	$(1-\eta)^m$	нестаци.	аналит.	9
—	1; 2	∞	0	—	1	стаци.	аналит.	25
—	0; 1	Bi	0	—	1	стаци.	аналит.	
—	2	Bi	0	—	1	стаци.	числ. интегр.	29,30
—	0; 1; 2	∞	β	—	1	стаци.	числ. интегр.	36
0	—	$\rightarrow 0$	—	—	1	нестаци.	аналит.	32
0	—	$\rightarrow 0$	—	γ	$(1-\eta)^m$	нестаци.	аналит.	38
0	0; 1; 2	Bi	β	γ	$(\eta+\eta_0)(1-\eta)$	нестаци.	числ. интегр.	42,45
0	—	$\rightarrow 0$	0	—	$(\eta+\eta_0)(1-\eta)$	квазистаци.	аналит.	44
0	1	∞	0	—	$(\eta+\eta_0)(1-\eta)$	квазистаци.	аналит.	46
$\theta_n > 0$	0; 1; 2	∞	β	—	1	нестаци.	числ. интегр.	15
$\theta_n > 0$	0; 1; 2	Bi	β	γ	$1-\eta$; $(\eta+\eta_0)(1-\eta)$	нестаци.	числ. интегр.	16—19

1. Тепловой взрыв как один из режимов воспламенения

Обычно, чтобы осуществить тепловой взрыв, вещество нужно нагреть до определенной температуры. В классической теории полагалось, что стадия прогрева несущественна и ее можно не рассматривать.

В работе Зинна и Мадера¹⁵ впервые проведено решение уравнения теплового взрыва с учетом стадии прогрева (численное интегрирование на электронно-вычислительной машине для реакции нулевого порядка), однако обобщающих выводов (ни качественных, ни количественных)

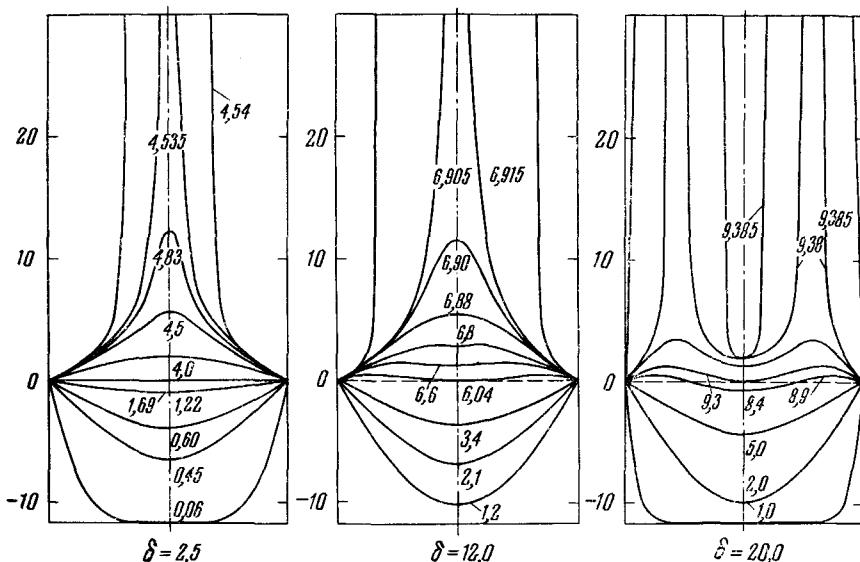


Рис. 1. Нестационарное температурное поле при воспламенении с учетом стадии прогрева¹⁶. $n=1$; $0_n=11.7$; $\beta=0.03$; $\gamma \rightarrow 0$. Цифры указывают соответствующее значение τ

ими не сделано. Абрамовым, Гонтковской совместно с одним из авторов проведены более подробные расчеты¹⁶⁻¹⁹, которые выявили специфические закономерности протекания процесса при наличии стадии прогрева, позволили уяснить место теплового взрыва в более общем комплексе режимов воспламенения и сформулировать условия применимости привычных представлений о роли стадии прогрева при тепловом взрыве.

Основные выводы этих работ базируются на анализе кривых пространственно-временного распределения температуры (наиболее типичные случаи приведены на рис. 1). Воспламенение при наличии стадии прогрева протекает следующим образом.

Прогрев системы благодаря наличию экзотермической реакции в общем случае происходит не одновременно во всем объеме. Температура, равная T_0 , достигается сначала в поверхностных, а затем в центральных слоях. Вблизи поверхности зарождаются максимумы разогрева, которые со временем растут и перемещаются к центру, т. е. от поверхности к центру движется волна разогрева возрастающей амплитуды. Величина разогрева в максимуме растет во времени с ускорением, приводя к воспламенению, при этом воспламенение может возникнуть как в центре (когда волна разогрева доходит до центра и максимумы разогрева сливаются), так и на некотором расстоянии от него.

Описанная картина существенно зависит от величины параметра δ . При малых значениях δ она вырождается (прогрев происходит практически одновременно во всех точках объема, и волны разогрева отсутствуют). С увеличением δ волновой характер прогрева становится все более четко выраженным и при очень больших δ система не прогревается — воспламенение происходит, когда центральные слои вещества находятся практически при начальной температуре (зажигание).

Смену режимов воспламенения по мере роста δ удобно наблюдать по изменению положения точки, в которой начинается воспламенение (координату этой точки обозначим $\xi_{\text{взр}}(\delta)$) (рис. 2). Зависимость $\xi_{\text{взр}}(\delta)$ обнаруживает два критических значения δ : а) $\delta_{\text{кр}}$ — нижний предел теплового взрыва — величина, разделяющая области воспламенения и невзрывного протекания реакции (эта величина известна из классической теории, и ее значение было рассчитано Франк-Каменецким); б) $\delta'_{\text{кр}}$ — верхний предел теплового взрыва — величина, разделяющая два режима воспламенения в зависимости от того, где оно начинается (в центре или нет). Это существенно новая характеристика теплового взрыва, выявившаяся при рассмотрении процесса прогрева вещества [учет параметра θ_n в начальных условиях системы (1)], и ранее неизвестная.

Таким образом, в зависимости от величины δ имеют место следующие режимы:

- $\delta \ll \delta_{\text{кр}}$ — изотермическое протекание реакции (с очень быстрым прогревом);
- $\delta < \delta_{\text{кр}}$ — неизотермическое безвзрывное протекание реакции (с быстрым прогревом и стадией разогрева);
- $\delta_{\text{кр}} < \delta < \delta'_{\text{кр}}$ — тепловой взрыв (самовоспламенение);
- $\delta > \delta'_{\text{кр}}$ — переходная область от теплового взрыва к зажиганию;
- $\delta \gg \delta'_{\text{кр}}$ — зажигание.

Отметим два важных вывода, касающихся рассматриваемого вопроса.

а. Область теплового взрыва в наиболее неблагоприятных условиях (при постоянстве температуры поверхности и при отсутствии изотермического самоускорения реакции) очень узка. Действительно, как следует из ¹⁷ $\delta'_{\text{кр}}/\delta_{\text{кр}}$ равно для плоского слоя ~ 10 , для бесконечного цилиндра ~ 6 , для сферы ~ 4 . Это соответствует интервалу в 1–2 критических диаметра или в несколько десятков градусов. Уменьшение коэффициента теплоотдачи с поверхности в окружающую среду ¹⁸ и появление изотермического самоускорения ¹⁹ расширяют область теплового взрыва. При $Bi \rightarrow 0$ $\delta'_{\text{кр}} \rightarrow \infty$ (очевидно, что если в системе отсутствуют градиенты температур, то воспламенение может протекать только в режиме теплового взрыва).

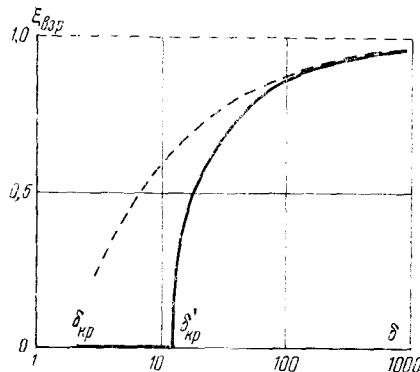


Рис. 2. Зависимость $\xi_{\text{взр}}$ от δ при тех же значениях параметров, что и на рис. 1. Пунктиром изображена предельная кривая для зажигания ¹⁶

б. Во всей области $\delta_{kp} < \delta < \delta'_{kp}$ общее время задержки воспламенения τ_{vzr} можно разделить на время прогрева τ_{pr} и период индукции τ_{ind} .

$$\tau_{vzr} = \tau_{pr} + \tau_{ind}$$

притом величина τ_{ind} почти не зависит от θ_n , т. е. от наличия стадии прогрева. Такое разделение оказалось возможным даже в случаях, когда $\tau_{pr} > \tau_{ind}$.

Таким образом, аппарат классической теории, полагающей $T_n = T_0(\theta_n = 0)$, может быть использован и при наличии стадии прогрева, но только в определенном интервале изменения δ .

Интересно подчеркнуть, что постановка задачи о тепловом взрыве с учетом стадии прогрева является, по-существу, общей постановкой задачи в теории воспламенения, а уравнения, рассматриваемые в тепловой теории зажигания²⁰⁻²³ для полубесконечного пространства являются предельным выражением системы (1) при $\delta \rightarrow \infty$. Анализ явления вблизи предельной области $\delta \rightarrow \infty$ проведен Зельдовичем²⁴. Вопросы общей теории воспламенения в настоящее время интенсивно развиваются преимущественно путем численного интегрирования системы (1) на электронно-вычислительной машине. Такой подход позволил вскрыть основные закономерности явления и дать некоторые количественные обобщения, однако идея построения приближенной математической теории для переходной области (и, в частности, для расчета величины δ'_{kp}) пока не найдена.

2. Стационарная теория теплового взрыва

Стационарная теория теплового взрыва — это приближенный метод расчета критических условий (величины δ_{kp}) и установившегося температурного поля, который сводится к решению уравнения:

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \frac{n}{\xi} \frac{d\theta}{d\xi} = -\delta \exp \frac{\theta}{T + \beta \theta} \quad (2)$$

с граничными условиями:

$$\xi = 0 \quad \frac{d\theta}{d\xi} = 0; \quad \xi = 1 \quad \frac{d\theta}{d\xi} = -Bi \cdot \theta$$

Взрыв трактуется как отсутствие решения стационарного уравнения (2). Основное приближение — пренебрежение выгоранием вещества за период индукции, т. е. рассмотрение реакции нулевого порядка.

В классической теории получено решение уравнения (2) в двух предельных случаях:

$$\begin{aligned} Bi \rightarrow 0 \quad & 3 \rightarrow \text{произвольное} \quad \text{— теория Семенова} \\ Bi \rightarrow \infty \quad & 3 \rightarrow 0 \quad \text{— теория Франк-Каменецкого} \end{aligned}$$

Дальнейшее свое развитие стационарная теория получила в работах²⁵⁻³¹. Наибольший интерес представляет обобщение классической теории^{29, 30} на случай произвольного значения критерия Bi , что особенно важно при рассмотрении теплового взрыва конденсированных веществ (для газов обычно реализуется режим $Bi \rightarrow \infty$ — постоянство температуры стенки сосуда; для конденсированных веществ — любые значения Bi , включающие оба предельных случая и переходную область). Зависимость $\delta_{kp}(Bi)$ при $\beta=0$ получена для плоского случая в виде трансцендентного уравнения, для цилиндрического — в явной аналитической форме, для сферического — численным интегрированием уравнения (2). Как отмечалось в работе²⁹, зависимость $\delta_{kp}(Bi)$ для

рассмотренных симметричных областей можно приближенно (с точностью не хуже 10%) представить в виде:

$$\delta_{kp} \approx \delta_n \varphi(Bi)$$

где δ_{kp} — критическое значение параметра δ при $Bi = \infty$, зависящее от формы (согласно теории Франк-Каменецкого $\delta_0 = 0,88$; $\delta_1 = 2,00$; $\delta_2 = 3,32$)

$$\varphi(Bi) = \frac{Bi}{2} \left(\sqrt{Bi^2 + 4} - Bi \right) \exp \frac{\sqrt{Bi^2 + 4} - Bi - 2}{Bi} \quad (3)$$

— универсальная, не зависящая от формы функция.

Значение исследований, изложенных в работах^{29, 30}, заключается в том, что они, во-первых, дали аппарат для расчета критических условий теплового взрыва применительно ко многим реальным случаям и, во-вторых, объединили теории Семенова и Франк-Каменецкого, ликвидировав кажущуюся противоречивость представлений о температурном поле в системе и позволили по новому оценить значение первой и самой простой теории теплового взрыва.

Закономерности перехода от режима Семенова к режиму Франк-Каменецкого проиллюстрированы на рис. 3 и 4. Последний рисунок взят из работ Грея и Херпера³².

В ряде работ^{29, 31, 33, 34} рассмотрены различные приближенные способы расчета зависимости δ_{kp} (Bi). Самым простым из них является способ²⁹, основанный на представлении Франк-Каменецкого об эффективном коэффициенте внутренней теплопередачи и использовании правила сложения термических сопротивлений. Полученная формула

$$\frac{1}{\delta_{kp}} = \frac{1}{\delta_n} + \frac{e}{(1+n)Bi}$$

очень удобна для расчетов и дает удовлетворительную точность ($\sim 15\%$ в худшем случае).

Одной из основных задач стационарной теории является расчет δ_{kp} для тел сложной геометрической формы (так называемые геометрические задачи теории теплового взрыва). Математические трудности расчета, особенно для трехмерных областей, очевидны. В работах^{12, 31, 34}, исходя из различных соображений физического и математического ха-

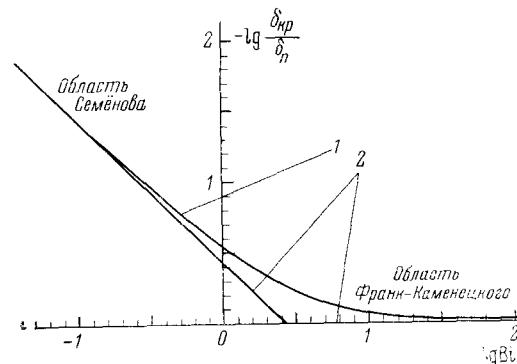


Рис. 3. Вид функции $\varphi(Bi)$ (1); 2 — асимптоты (по Семенову и Франк-Каменецкому)²⁹

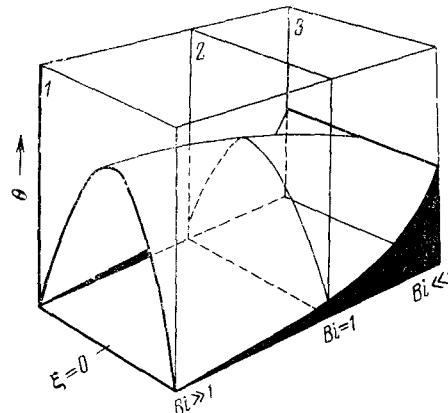


Рис. 4. Стационарное распределение температуры на пределе теплового взрыва³²

рактера, получена более простая схема приближенного расчета критических условий, согласно которой $\delta_{kp} \approx \frac{\mu_1^2}{e}$, где μ_1^2 — первое собственное значение однородного линейного уравнения теплопроводности

$$\Delta\theta + \mu^2\theta = 0$$

для рассматриваемой области с соответствующими граничными условиями. В работах^{12, 35} этим методом были рассчитаны δ_{kp} для полого цилиндра, цилиндра конечной длины, секториального цилиндра, куба и показано, что они находятся в хорошем соответствии с результатами численного интегрирования исходного уравнения теплового взрыва. Однако, можно ли таким способом рассчитывать критические условия для сложных несимметричных форм, пока не ясно.

Аналитические решения уравнения (2) получены для предельного случая $\beta \rightarrow 0$. Возможность рассмотрения этого случая вытекала из теории Семенова и физически была обоснована Франк-Каменецким (так называемое преобразование экспоненты по Франк-Каменецкому). Используя результаты теории Семенова и численных расчетов Паркса³⁶, можно ввести поправки на величину β :

$$\delta_{kp}(\beta) \approx \delta_{kp}(0)(1 + \beta), \quad \theta_{kp}(\beta) \approx \theta_{kp}(0)(1 + 2\beta)$$

здесь θ_{kp} — предвзрывной разогрев, и оценить точность формул стационарной теории, полученных для $\beta = 0$.

$$\Delta_1 = \frac{\delta_{kp}(\beta) - \delta_{kp}(0)}{\delta_{kp}(0)} \approx \beta; \quad \Delta_2 = \frac{\theta_{kp}(\beta) - \theta_{kp}(0)}{\theta_{kp}(0)} \approx 2\beta$$

Для обычно встречающихся значений β погрешность при расчете δ_{kp} составляет 1—5%, а θ_{kp} — 2—10%.

3. Нестационарная теория теплового взрыва

В классической трактовке нестационарная теория теплового взрыва рассматривает изменение во времени разогрева системы и глубины превращения вещества путем анализа уравнений, записанных в усредненных по объему величинах (или в предположении, что в зоне реакции отсутствует распределение температур); при этом начальная температура полагается равной температуре окружающей среды.

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{d\tau} &= \varphi(\eta) \exp \frac{\theta}{1 + \beta\theta} - \frac{1}{\kappa} \theta \\ \frac{d\eta}{d\tau} &= \gamma \varphi(\eta) \exp \frac{\theta}{1 + \beta\theta} \\ \tau &= 0, \quad \theta = 0, \quad \eta = 0 \end{aligned} \tag{4}$$

где $\kappa = \frac{Q}{\alpha \frac{S}{V}} \frac{E}{RT_0^2} k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT_0} \right)$ — критерий Семенова (V — объем реагирующего вещества, S — поверхность теплоотдачи).

Условия взрыва в нестационарной теории определяются как условия прогрессивного увеличения разогрева. Основной объект исследо-

вания в нестационарной теории — простые, несамоускоряющиеся в изотермических условиях реакции.

Классическая нестационарная теория развита работами Тодеса с сотрудниками^{2, 4, 5} и содержит аналитическое решение простейшей нестационарной задачи (адиабатический взрыв), а также результаты численного интегрирования системы уравнений типа (4), которые позволили проанализировать картину предвзрывного развития разогрева и сделать ряд важных выводов о временных характеристиках явления. Однако использование трудоемкого ручного счета и неудобных безразмерных параметров не позволили авторам дать удовлетворительно-го количественного обобщения расчетных данных.

Желание получить формулы для расчета периода индукции привело к появлению ряда работ^{32, 37-39}, основная цель которых заключалась в аналитическом решении упрощенных нестационарных уравнений. Общая черта этих исследований — представление экспонент в законе Аррениуса степенным многочленом. Однако эти работы, на наш взгляд, не привели к созданию расчетного аппарата нестационарной теории, хотя с помощью квадратичной аппроксимации Грея и Херпера были получены некоторые полезные результаты.

Одним из вопросов, которыми интересуется нестационарная теория, является смещение предела теплового взрыва за счет выгорания вещества за период индукции, т. е. зависимость $\delta_{kp}(\gamma)$. Эта зависимость для нормальных, невырожденных режимов теплового взрыва ($\gamma < 10^{-2}$) носит поправочный характер и становится существенной в случае больших γ (системы со сравнительно небольшим тепловым эффектом). Расчет зависимости $\delta_{kp}(\gamma)$ впервые дал Франк-Каменецкий. Рассматривая нестационарную картину взрыва вблизи предела, он установил, что

$$\delta_{kp} \simeq \delta_n \left[1 + 1,39 (m\gamma)^{\frac{2}{3}} \right]$$

Эта формула получила широкое распространение, однако значение коэффициента 1,39 является результатом случайной ошибки, на что было обращено внимание лишь совсем недавно^{40, 41}. Правильное значение коэффициента в решении Франк-Каменецкого 2,7. Сравнение зависимостей $\delta_{kp}(\gamma)$, полученных в разных работах, приведено в заметке Грея и Ли⁴¹.

Почти во всех упомянутых работах рассматривалась система уравнений, не учитывающая распределение температуры в зоне реакции. Подробный анализ нестационарных решений общей системы уравнений (1) для режимов теплового взрыва ($\theta_{ii}=0$) проведен в работе⁴² методами численного интегрирования на электронно-вычислительной машине. Большое количество проведенных расчетов в широком диапазоне изменения всех параметров и сравнительно высокая точность полученных результатов позволили авторам обсудить ряд «тонких эффектов» нестационарной картины теплового взрыва, не получивших в классической теории должного освещения, и дать количественное обобщение расчетных данных по критическим условиям и периодам индукции. Отметим, следуя⁴² и более ранним работам, основные особенности явления, вытекающие из анализа нестационарных уравнений.

Как известно, в теории теплового взрыва рассматриваются два четко выраженных режима: неизотермическое протекание реакции с небольшим разогревом и прогрессивное самоускорение реакции, приводящее к взрыву. Для модели реакции нулевого порядка ($\gamma \rightarrow 0$ или $\phi(\eta) \equiv 1$) переход от одного режима к другому происходит скачком при $\delta = \delta_{kp}$, притом

существует наибольшее значение стационарного разогрева θ_{kp} . При наличии выгорания вещества математический скачок, разделяющий эти два режима, отсутствует. Переход от одного режима к другому происходит непрерывно. Непрерывность перехода удобно проследить по кривой зависимости максимального по времени разогрева в центре системы θ_m от параметра δ (рис. 5). Итак, из анализа нестационарных уравнений вытекает, что в математическом смысле критических условий не существует. Не существует

также и предвзрывного разогрева — характеристики, введенной в рассмотрение в стационарной теории. Из рис. 5 видно, что могут иметь место режимы с таким значением $\theta_m > \theta_{kp}$, которые еще нельзя трактовать как взрыв. Ширина переходной области по δ зависит от величины γ : чем больше γ , тем шире переходная область. По самому смыслу явления, тепловому взрыву соответствует узкая переходная область (обычно встречающиеся значения $\gamma = 10^{-2} \div 10^{-3}$), и критические условия имеют четкий физический смысл. При больших γ явление теплового взрыва вырождается, и говорить о критических условиях нельзя не только в математическом, но и физическом смысле.

Рис. 5. Зависимость максимального разогрева системы от параметра δ при $n=1$; $\theta_{in}=0$; $Bi=2$; $\beta=0,03$; $\gamma=0,005$ для реакции первого порядка⁴². Значения δ_{kp} и θ_m , рассчитанные из стационарной теории, соответственно равны 0,95 и 1,35

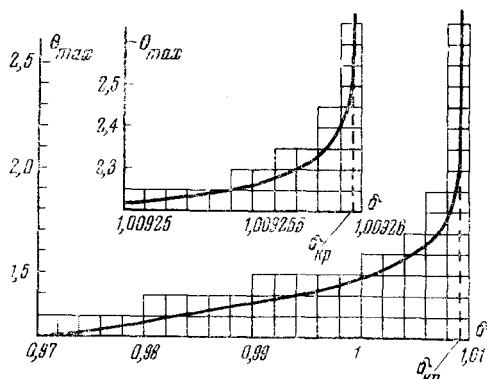
Переход от нормальных режимов теплового взрыва к вырожденным также происходит непрерывно. Определяя условие существования нормальных режимов как

$$\delta_*(\gamma) - \delta_{kp}(0) \ll \delta_{kp}(0),$$

где $\frac{d^2\theta_m(\delta_*)}{d^2\delta} = 0$, можно принять величину δ_* за критическое значение параметра δ при наличии выгорания.

Остановимся теперь на вопросе об определении периода индукции. В литературе утвердилось определение, согласно которому под периодом индукции $\tau_{инд}$ понимается время достижения предвзрывного разогрева θ_{kp} (см., например 4, 11, 43). При этом полагалось, что время протекания процесса при $\theta > \theta_{kp}$ намного меньше периода индукции. Это определение неточно, так как, во-первых, предвзрывного разогрева как такового не существует, и поэтому время достижения θ_{kp} не является характерной величиной, а, во-вторых, временем протекания процесса при $\theta > \theta_{kp}$ пренебречь нельзя. Как следует из данных, приведенных в⁴², это время в лучшем случае (в адиабатических условиях) составляет уже $\sim 30\%$ от общего времени задержки, а по мере приближения к пределу эта величина сильно возрастает и становится больше времени достижения предвзрывного разогрева.

Любопытно, что такое определение периода индукции является следствием одной курьезной ошибки Тодеса. Анализируя свою расчетную кривую $\theta(\tau)$ (4, рис. 5, стр. 874), Тодес написал в тексте статьи, что увеличение разогрева от значения, соответствующего θ_{kp} , до наибольшего $\left(\theta_m \sim \frac{1}{\tau}\right)$ — в наших обозначениях) «происходит при почти постоянном времени, т. е. почти



мгновенно». Этот вывод основан на недоразумении и совершенно не следует из приведенной кривой. В дальнейшем этот ошибочный вывод вошел в сборниковую статью Семенова¹¹ и лег в основу определения периода индукции: «Время, проходящее от начала реакции до предвзрывного разогрева, называется периодом индукции. Оно практически совпадает со временем от начала реакции до взрыва» (11, стр. 275). На эту ошибку Тодеса обратил внимание авторов Барзыкин.

Представляется более правильным принять за период индукции время достижения максимума скорости неизотермической реакции¹². Такое определение периода индукции более точно отражает время наступления взрыва и позволяет проследить по временной характеристике закономерности в переходной области. Зависимость $\tau_{\text{инд}}(\delta)$ имеет максимум при δ , соответствующем $\delta_{\text{кр}}$. При $\delta \rightarrow \delta_{\text{кр}}$ (с обеих сторон) $\tau_{\text{инд}}$ резко возрастает, стремясь к своему максимальному значению $\tau_{\text{кр}}$.

В работе¹² получены следующие расчетно-эмпирические формулы для $\delta_{\text{кр}}$ и $\tau_{\text{инд}}$ для случая реакции 1-го порядка, количественно отражающие основные закономерности теплового взрыва: а) критическое условие

$$\delta_{\text{кр}} = \delta_n \varphi(Bi(1 + 2,4 \gamma^{1/3})(1 + \beta)),$$

где $\varphi(Bi)$ имеет вид (3); б) период индукции ($1,1 < \Delta < 10$)

$$\tau_{\text{инд}} = \tau_{\text{урp}}(1 - K)$$

где

$$\tau_{\text{урp}} = \left[1 + 0,62 \frac{1 - 4 \Delta^{-2} \sqrt{\gamma}}{(\Delta - 0,95)^{0,9}} \right] (1 + 2 \beta)$$

$$K = \frac{[1 + 1,5(1 - 0,1 \Delta) n] Bi}{16(1 + Bi)}$$

$\Delta = \frac{\delta}{\delta_{\text{кр}}}$ — относительная удаленность от предела теплового взрыва.

Функция $\tau_{\text{урp}}$ получена из решения системы (4), не учитывающей распределение температур в зоне реакции, и выражает основную зависимость периода индукции от Δ при различных β и γ . Функция K описывает изменение периода индукции за счет формы и теплообмена, т. е. то новое, что дает рассмотрение системы уравнений (1) по сравнению с (4). Величина K выражает погрешность расчета периода индукции из усредненной системы уравнений и, по-существу, является критерием точности нестационарной теории в классической трактовке. Наибольшая погрешность имеет место при $n=2$, $Bi=\infty$ и $\Delta \rightarrow 1$; при этом $K \approx 0,23$. Малость величины K (возможность усреднения) связана с небольшими разогревами системы в предвзрывной период. Следует подчеркнуть, что при рассмотрении вырожденных режимов (когда β и γ сравнительно велики) или при $\theta_n \neq 0$ операция усреднения может привести к значительно большей ошибке.

4. Квазистационарная теория теплового взрыва

Нестационарная теория представляет собой, по-существу, самую общую теорию теплового взрыва, так как ее аппарат (который, в основном, базируется на методах численного интегрирования) позволяет полностью рассмотреть картину явления и рассчитать все характеристики для различных реакций в различных условиях. Критические условия теплового взрыва простых несамоускоряющихся реакций могут быть определены также при помощи аппарата стационарной теории. Тепловой взрыв реакций с изотермическим самоускорением рассматривается в квазистационарной теории.

Квазистационарный аппарат расчета характеристик в классической теории не был известен. Тодес и Мелентьев рассматривали тепловую взрыв автокаталитической реакции путем численного интегрирования уравнений и показали, в частности, что критическое условие имеет такой же вид, что и для случая реакции нулевого порядка, если только под константой скорости понимать максимальную скорость реакции в изотермических условиях. В работе¹¹ для расчета периода индукции была предложена изотермическая оценка.

Квазистационарная теория теплового взрыва развита в работах авторов⁴⁴ и основывается на особенностях неизотермического протекания самоускоряющихся реакций. В квазистационарной теории рассматриваются такие режимы, когда начальная скорость реакции не удовлетворяет условию взрыва. Как известно, в таких случаях взрыв может возникать при больших глубинах превращения вещества. В соответствии с⁴⁴, протекание предвзрывного процесса для самоускоряющихся реакций можно представить следующим образом. На начальных участках реакция в тепловом отношении протекает существенно нестационарно вплоть до того момента, когда начальная скорость тепловыделения приходит в равновесие с теплоотводом. Установившееся положение равновесия в дальнейшем начинает смещаться под действием изотермического самоускорения реакции, что приводит к нарастанию температуры в системе (ведь большей скорости тепловыделения соответствует больший стационарный разогрев). В этом режиме почти все выделяемое реакцией тепло уводится в окружающую среду, скорость накопления тепла в системе мала по сравнению со скоростью тепловыделения и разогрев увеличивается медленно (квазистационарно). Когда скорость реакции достигает величины, удовлетворяющей условию взрыва, квазистационарный режим нарушается, и наступает прогрессивное самоускорение реакции, приводящее к взрыву. Если же максимальная скорость изотермической реакции не удовлетворяет условию взрыва, то реакция протекает до конца квазистационарно. Оказывается, что для систем с заметным изотермическим самоускорением период индукции практически равен времени квазистационарного протекания реакции и его можно рассчитывать из квазистационарных представлений.

В работах⁴⁴ на основе решения системы уравнений (4) в квазистационарном приближении (член $d\theta/d\tau$ полагается равным нулю) на примере автокаталитической реакции 1-го порядка $\varphi(\eta) = (\eta + \eta_0)(1 - \eta)$ предложена схема расчета всех основных характеристик теплового взрыва самоускоряющихся реакций и выяснены условия, при которых квазистационарный режим имеет место (т. е. получен критерий квазистационарности). Область существования квазистационарного режима (и, следовательно, справедливость квазистационарной теории) представлена на диаграмме $\chi_1 \eta_0$ на рис. 6. Граница квазистационарной области (величина $\chi_{\text{кв}}$) условна, так как квазистационарный режим по мере удаления от предела теплового взрыва вырождается плавно. Величина $\chi_{\text{кв}}$ зависит от γ — чем меньше γ , тем больше $\chi_{\text{кв}}$, тем шире область квазистационарного протекания предвзрывного режима.

В работе⁴⁵ проведено численное интегрирование при помощи электронно-вычислительной машины общей системы уравнений (1) для $\varphi(\eta) = (\eta + \eta_0)(1 - \eta)$ и $\theta_n = 0$. Расчеты показали, что обнаруженные в нестационарной теории для простых реакций «тонкие эффекты» (непрерывная зависимость θ_m от δ , наличие максимума периода индукции вблизи $\delta_{\text{кр}}$) имеют место и для самоускоряющихся реакций, однако выражены они значительно слабее. На рис. 7 изображен нестационарный «всплеск» периода индукции на фоне общей квазистационарной тенденции к уменьшению $\tau_{\text{инд}}$. Вследствие несущественности этого эффекта рассчитываемую из квазистационарной теории величину τ_* можно

принять за значение периода индукции на пределе теплового взрыва. Как показали расчеты, $\tau_{\text{инд}}$ при $\Delta = \text{const}$ очень слабо зависит от n и Bi , так что ошибка, допускаемая при рассмотрении усредненной системы уравнений (4) для самоускоряющихся реакций, незначительна (намного меньше величины K , рассчитанной в нестационарной теории). Это обстоятельство позволяет реко-

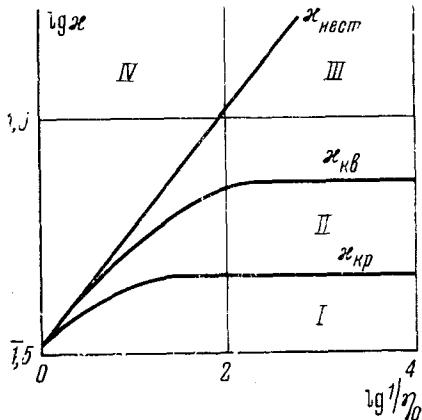


Рис. 6. Различные режимы теплового взрыва самоускоряющейся реакции $\varphi(\eta) = (\eta + \eta_0)(1 - \eta)$:
 I — квазистационарный режим под пределом теплового взрыва; II — квазистационарный режим под пределом теплового взрыва; III — вырожденный квазистационарный режим; IV — существенно нестационарное протекание реакции

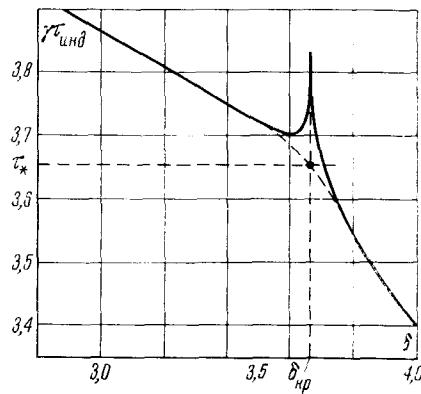


Рис. 7. Зависимость периода индукции вблизи предела от δ для $\varphi(\eta) = (\eta + \eta_0)(1 - \eta)$, $n = 1$; $\eta_0 = 0,01$; $\gamma = 0,005$; $\beta = 0$; $Bi = 2^{45}$

мендовать для расчета периода индукции автокаталитической реакции 1-го порядка формулу, полученную Худяевым⁴⁶ при рассмотрении частного случая $n = 1$, $Bi \rightarrow \infty$.

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{1}{\gamma(1 + \eta_0)} \left\{ \ln \frac{V\tau_1}{\eta_0} + \frac{1}{2} \ln \frac{(1 - \eta_0)\tau_2 + \tau_3}{2} + \tau_4 - V\Delta \ln \frac{V\Delta(1 - \eta_0) + \tau_2}{1 + \eta_0} - \right. \\ \left. - \Delta \left(\frac{1}{1 + \eta_0} + \frac{1}{1 + \tau_1} \right) \right\}$$

$$\tau_1 = 1 \text{ при } \Delta \leqslant 1$$

$$\tau_1 = 2[\Delta - V\Delta(\Delta - 1)] - 1 \text{ при } \Delta \geqslant 1; \quad \tau_2 = \sqrt{(1 + \eta_0)^2 - 4\Delta\eta_0} \\ \tau_3 = (1 + \eta_0)^2 - 2(\Delta + 1)\eta_0; \quad \tau_4 = \frac{1}{2} [V\Delta - 1] \ln |\Delta - 1|$$

На пределе теплового взрыва формула приобретает простой вид

$$\tau_{\text{кр}} = \frac{1}{\gamma(1 + \eta_0)} \left[\ln \frac{1 + \eta_0}{2\eta_0} - \frac{1 - \eta_0}{2(1 + \eta_0)} \right]$$

Интересно отметить, что в более простом по сравнению с рассмотренным Худяевым случае, не учитывающем распределение температур в зоне реакции, $\tau_{\text{инд}}$ выражается в виде определенного интеграла, не берущегося в элементарных функциях.

В настоящее время квазистационарная теория нашла широкое применение при экспериментальных исследованиях теплового взрыва конденсированных веществ.

III. РЕЖИМЫ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА, НЕ ОПИСЫВАЕМЫЕ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИЕЙ

В этом разделе мы рассмотрим некоторые процессы теплового взрыва, описание которых выходит за рамки классической теории, опирающейся на сформулированную в начале статьи простейшую модель явления. Сюда относятся режимы теплового взрыва при нагреве и охлаждении, при кондуктивном внешнем теплообмене, при сообщении системе локального импульса разогрева и др.

1. Динамические режимы теплового взрыва при нагреве и охлаждении

Режимы теплового взрыва в условиях изменения температуры окружающей среды T_0 во времени по заданному закону мы будем называть динамическими в отличие от статических ($T_0 = \text{const}$), рассматриваемых в классической теории. Рассмотрение динамических режимов представляет большой интерес в связи с различными вопросами, так как позволяет: 1) развить и обобщить квазистационарную теорию теплового взрыва, дополнив ее анализом вынужденных квазистационарных режимов, связанных со смещением положения равновесия между теплоприходом и теплоотводом за счет изменения T_0 ; 2) предложить динамические методы экспериментального определения характеристик теплового взрыва (в том числе и приближенные экспресс-методы), применение которых вместо статических в некоторых случаях представляется более целесообразным; 3) решать некоторые прикладные задачи, связанные с возможностью возникновения взрыва в конкретных условиях изменения T_0 , имеющих место при использовании взрывчатых систем на практике (например, при использовании ВВ для торпедирования и перфорации скважин⁴⁷).

В работах⁴⁸⁻⁵¹ развита теория теплового взрыва в условиях линейного изменения T_0 (нагрев и охлаждение), основанная на решении системы уравнений (1) и (4), дополненных законом изменения температуры окружающей среды

$$T_0 = T_n + \omega t$$

(ω — скорость изменения температуры). Рассматривались два наиболее интересных случая:

$$\begin{aligned} T_n &\ll T_{0_{\text{кр}}} \quad \omega > 0 — \text{нагрев} \\ T_n &> T_{0_{\text{кр}}} \quad \omega < 0 — \text{охлаждение} \end{aligned}$$

где $T_{0_{\text{кр}}}$ — критическая температура теплового взрыва в статических условиях (величина, известная из классической теории).

В динамических режимах T_0 не постоянная величина и поэтому не может фигурировать в безразмерных параметрах задачи. Оказалось удобным в качестве масштабной температуры использовать величину $T_{0_{\text{кр}}}$. Основной параметр динамической задачи $\omega = \omega \frac{E}{RT_{0_{\text{кр}}^2}} \frac{1}{k_0} \exp \frac{E}{RT_{0_{\text{кр}}}}$ представляет собой отношение масштабов времен реакции и изменения температуры.

Это, по-существу, динамический аналог критериев Семенова или Франк-Каменецкого. Основная динамическая характеристика — температура окружающей среды, при которой возникает взрыв (аналог периода индукции).

Рассмотрим кратко картину возникновения взрыва при нагреве и охлаждении, следя за результатам работ ⁴⁸⁻⁵¹.

При нагреве для $T_n \ll T_{0,kr}$ система ведет себя сначала как инертное вещество, и температура в ней стационарно запаздывает по сравнению с T_0 . При дальнейшем нагреве начинает проявляться тепловыделение от реакции, запаздывание исчезает, и температура в системе обгоняет температуру в окружающей среде. Для реакции нулевого порядка такой рост температуры в системе приводит к разрыву. Для реальных систем всегда существует критическое значение скорости нагрева — ω_{kr} . При $\omega < \omega_{kr}$ реакция протекает до конца спокойно с небольшим перегревом, а при $\omega > \omega_{kr}$ завершается взрывом.

Подчеркнем, что существование критических условий при нагреве принципиально связано с наличием выгорания вещества, тогда как влияние выгорания в статическом режиме носит поправочный характер. Вблизи ω_{kr} для различного типа реакций существует область квазистационарного протекания реакции, характеризующаяся большими глубинами предвзрывного превращения вещества (как для самоускоряющихся реакций в статике). При больших ω наблюдается картина перехода от теплового взрыва к зажиганию (с существованием четко выраженной величины ω'_{kr}), в качественном отношении полностью аналогичная статической ⁵¹. Для расчета ω_{kr} и других характеристик вблизи передела ^{48, 49} разработан приближенно-аналитический аппарат, основанный на квазистационарных представлениях.

Картина теплового взрыва при охлаждении (при этом всегда $T_n > T_{0,kr}$) существенно зависит от того, какой режим теплового самоускорения имеет место при T_n в статических условиях — квазистационарный или нестационарный. В первом случае начальная скорость реакции при T_n не удовлетворяет условию взрыва, и это условие формируется в процессе конкуренции двух факторов — изотермического самоускорения реакции и уменьшения скорости реакции за счет понижения температуры, при этом глубина предвзрывной реакции η_{vzr} всегда меньше глубины реакции, соответствующей максимуму скорости в изотермических условиях (т. е. собственно выгорание вещества существенной роли не играет). Во втором случае условие взрыва выполняется с самого начала, и тепловой баланс определяется конкуренцией между быстрым развитием предвзрывного процесса и уменьшением скорости реакции за счет понижения температуры. При больших значениях T_n взрыв происходит всегда при сколь угодно большой скорости охлаждения. В работе ⁵⁰ проведены квазистационарный расчет характеристик и численное интегрирование системы уравнений (4) для $\varphi(\eta) = (\eta + \eta_0)(1 - \eta)$. Исследования в режиме охлаждения представляют большой методический интерес, так как перегревая вещество выше критической температуры, а затем охлаждая его, можно исследовать критические условия теплового взрыва при сильно сокращенном периоде индукции.

В настоящее время аппарат динамической теории еще не получил того стройного и законченного вида, который характерен для классической теории. В частности, отсутствуют математические исследования общей динамической системы уравнений теплового взрыва, содержащей явные функции от времени как в самих уравнениях, так и в граничных условиях. Не сформулированы еще принципы построения динамических методов теплового взрыва, позволяющие проводить экспериментальные исследования за наименьшее время, преодолевая трудности, связанные с длительностью периода индукции.

2. Тепловой взрыв при кондуктивной теплопередаче в окружающей среде

При решении задачи в классической постановке не рассматривались процессы теплопередачи во внешней среде, а роль последней однозначно характеризовалась граничными условиями. Тем не менее широко распространены режимы теплового взрыва, для которых рассмотрение теплопередачи во внешней среде является обязательным. В первую очередь это относится к системам, находящимся в неподвижных средах (конденсированное вещество в блоке, газ или жидкость в толстостенном сосуде, мелкие частицы конденсированного вещества в газе или жидкости, локализованная примесь взрывчатого вещества и др.). Для описания теплового взрыва в таких системах кроме системы уравнений для внутренней области [типа (1) или (4)] нужно рассматривать уравнение теплопроводности в окружающей среде, т. е. решать сопряженную задачу.

В работе⁵² рассмотрен данный вопрос на примере воспламенения сферических частиц вещества в нагретом газе, а в⁵³ проведены более общие исследования критических условий теплового взрыва и, в частности, показано, что сопряженная задача сводится к краевой, где в качестве условия на границе внутренней области используются интегро-дифференциальные соотношения в форме интеграла Дюамеля. Расчет критических условий проводился для $n=0; 1; 2$ и $\varphi(\eta)=1-\eta$ численным интегрированием на электронно-вычислительной машине.

Тепловой взрыв при кондуктивной внешней теплоотдаче, согласно⁵³, обладает рядом особенностей, которые сводятся к следующему:

1. Закономерности явления существенным образом зависят от геометрии системы. Из трех рассмотренных форм лишь сферический случай при определенных условиях допускает наличие стационарного режима и, следовательно, возможность использования аппарата стационарной теории. В плоском и цилиндрическом случаях, за исключением предельного случая постоянства температуры на поверхности, критические условия принципиально связаны с выгоранием вещества (как и в случае линейного нагрева).

2. Соотношение между внутренней и внешней теплопередачей не зависит от геометрического размера системы. Как следствие этого, не зависят от размера и закономерности перехода от предельного случая постоянства температуры на поверхности реагирующего вещества к предельному случаю отсутствия градиентов температуры в зоне реакции.

3. Несамоускоряющаяся в изотермических условиях реакция может протекать в предвзрывной период вблизи предела самовоспламенения квазистационарно, что связано с уменьшением эффективного коэффициента теплоотдачи от поверхности реагирующего вещества во внешнюю среду. Это обстоятельство позволяет, в принципе, развить квазистационарную теорию явления, которая рассматривает такие режимы, когда положение равновесия между теплоприходом и теплоотводом медленно смещается из-за изменения какой-либо величины. При протекании самоускоряющихся реакций причиной смещения является изотермическое увеличение скорости реакции, в динамических режимах нагрева — увеличение температуры окружающей среды, в данном случае — уменьшение эффективного коэффициента теплоотдачи. Следствием квазистационарного режима является, как и обычно, наличие больших предвзрывных глубин превращения, характерных для данного случая.

Исследования теплового взрыва при кондуктивной внешней теплопередаче в настоящее время только начаты, и поэтому, естественно, еще многие вопросы не получили должного решения.

3. Очаговые режимы теплового взрыва

Если во взрывчатой системе в начальный момент времени реакция протекает, в силу определенных обстоятельств, существенно неодновременно во всем объеме, то возникновение теплового взрыва может носить очаговый характер. В задачах об очаговом взрыве можно выделить также (хотя и условно) внутреннюю и внешнюю области, рассматривая протекание химической реакции в обеих областях. Очаговая задача имеет два аспекта: взрыв самого очага и очаговое возбуждение самораспространяющегося процесса в среде. К теории взрыва относится первый аспект задачи. Отметим два типа очагов:

1. Химический очаг (температура очага и среды в начальный момент времени одинакова; кинетические характеристики реакции различные).

2. Очаг разогрева (температура очага выше температуры среды, кинетические характеристики реакции одинаковы).

К первому типу очагов относятся случаи локализованных примесей одного взрывчатого вещества в другом. Ко второму — случаи, возникающие при внешнем (нетепловом) воздействии на взрывчатые системы.

В литературе описаны процессы очагового взрыва лишь для очагов разогрева⁵⁴⁻⁵⁸. Рассматривается простейшая модель П-образного очага. В работах^{54, 56, 57} излагаются попытки приближенного аналитического расчета критических условий, а в^{55, 58} — результаты численного решения уравнений, обобщенных в критериальной форме. Основными параметрами рассматриваемой задачи являются

$$\delta = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT_0} \right) — \text{критерий Франк-Каменецкого}$$

$$\theta_0 = \frac{E}{RT_0^2} (T_0 - T_1) — \text{начальный температурный напор очага.}$$

(Здесь T_0 — начальная температура очага, а T_1 — температура вещества).

Критическое условие взрыва очага имеет вид $\delta_{\text{кр}} = f_n(\theta_0)$. Обзор работ, посвященных расчету этой зависимости, дан в⁵⁸. Как видно из табл. 2, приближенные теории Зинна⁵⁴, Фридмана⁵⁶ и Боддингтона⁵⁷ дают неверный вид зависимости $\delta_n(\theta_0)$. Причина этого заключается в том, что эти теории не учитывают существенной особенности механизма

ТАБЛИЦА 2

Ссылки на литературу	54	56	57	55, 58																		
Общий вид функции $f_n(\theta_0)$	a_n	$b_n \theta_0$	$c_n \theta_0^2$	$d_n (\ln \theta_0)^m$																		
Значения констант	<table border="1"> <tr> <td>$n=0$</td> <td>$a_0=8$</td> </tr> <tr> <td>$n=1$</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>$n=2$</td> <td>$a_2=25$</td> </tr> </table>	$n=0$	$a_0=8$	$n=1$	—	$n=2$	$a_2=25$	<table border="1"> <tr> <td>$b_0=1$</td> </tr> <tr> <td>—</td> </tr> <tr> <td>—</td> </tr> </table>	$b_0=1$	—	—	<table border="1"> <tr> <td>$c_0=0,159$</td> </tr> <tr> <td>$c_1=0,637$</td> </tr> <tr> <td>—</td> </tr> </table>	$c_0=0,159$	$c_1=0,637$	—	<table border="1"> <tr> <td>$d_0=2,66$</td> </tr> <tr> <td>$m_0=1,3$</td> </tr> <tr> <td>$d_1=7,39$</td> </tr> <tr> <td>$m_1=0,83$</td> </tr> <tr> <td>$d_2=12,4$</td> </tr> <tr> <td>$m_2=0,6$</td> </tr> </table>	$d_0=2,66$	$m_0=1,3$	$d_1=7,39$	$m_1=0,83$	$d_2=12,4$	$m_2=0,6$
$n=0$	$a_0=8$																					
$n=1$	—																					
$n=2$	$a_2=25$																					
$b_0=1$																						
—																						
—																						
$c_0=0,159$																						
$c_1=0,637$																						
—																						
$d_0=2,66$																						
$m_0=1,3$																						
$d_1=7,39$																						
$m_1=0,83$																						
$d_2=12,4$																						
$m_2=0,6$																						

теплового взрыва очага разогрева, а именно: наличия больших градиентов температур в очаге. Удовлетворительной приближенной теории явления в настоящее время нет.

Задача о тепловом взрыве очага разогрева представляет большой интерес в связи с развивающейся теорией чувствительности взрывчатых систем к внешним (нетепловым) воздействиям. Полученные выражения для $\delta_{kr}(\theta_0)$ удовлетворяют современному уровню развития теории чувствительности и широко используются для оценочных расчетов критических размеров (или температур) очага.

4. Гидродинамические задачи теории теплового взрыва

Гидродинамические задачи возникают при рассмотрении таких режимов теплового взрыва, при которых реагирующее вещество находится в состоянии движения. Наиболее интересными представляются два аспекта вопроса: вынужденное течение вязких жидкостей и конвекция в маловязких жидкостях. В первом случае основной интерес связан с диссипацией энергии движения, и при анализе теплового взрыва следует рассматривать два вида источников тепла: химический и механический. Работ по теории теплового взрыва с учетом механических источников тепла нет. Однако недавно был выполнен комплекс работ ⁵⁹⁻⁶², имеющих отношение к рассматриваемому вопросу. Речь идет о так называемом гидродинамическом тепловом взрыве. При теоретическом анализе течения вязкой химически инертной жидкости под действием перепада давления было обнаружено, что при определенных условиях тепло, выделяемое за счет внутреннего трения, не успевает отводиться в окружающую среду и приводит к прогрессивному нарастанию температуры, т. е. происходит явление, аналогичное тепловому взрыву. В работе ⁶⁰ произведен расчет критических условий гидродинамического взрыва, и обсуждена аналогия с тепловым взрывом химического происхождения. Интересно отметить, что гидродинамический взрыв может иметь место только в напорных течениях, а в безнапорных течениях всегда существуют стационарные режимы с разной величиной разогрева ^{59, 61}. Представления и аппарат теории гидродинамического взрыва могут оказаться полезными при анализе течения химически реагирующей жидкости, так как в этом случае основные характеристики явления — критическое условие и период индукции — могут быть не связаны с кинетикой химической реакции, а определяться гидродинамическими факторами.

Второй аспект рассматриваемого гидродинамического направления связан с конвективным механизмом теплопередачи в реагирующей жидкости. Этот вопрос уже давно обсуждается в литературе, однако удовлетворительных решений до сих пор не получено вследствие больших трудностей, возникающих при описании процесса. Простейшая задача (по-существу, не гидродинамическая) с конвективным переносом тепла (тепловой взрыв в потоке газа) рассмотрена в работе ⁶³, результаты которой нашли применение в теории горения конденсированных веществ.

VI. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И ВОПРОСЫ ПРОВЕРКИ ТЕОРИИ

Основное требование к методикам экспериментального исследования процессов теплового взрыва заключается в четкой фиксации (с воспроизводимостью от опыта к опыту) основных величин, определяющих протекание процесса: температуры окружающей среды, формы и размера сосуда (или образца), условий теплообмена с окружающей средой, давления, плотности (для конденсированных веществ).

Для газовых систем наибольшее распространение получили методы впуска в нагретый сосуд и адиабатического сжатия. Вопросы экспериментальной проверки классической теории теплового взрыва на различных газовых смесях обсуждены в монографии Франк-Каменецкого¹².

Для исследования теплового взрыва конденсированных веществ авторами совместно с Абрамовым был предложен термографический метод⁶⁴, получивший развитие в⁶⁵⁻⁶⁷ и других работах. Основное содержание метода заключается в следующем. Исследуемое вещество помещается в цилиндрический реакционный сосуд, обогреваемый термостатированным теплоносителем. Коэффициент теплоотдачи в теплоноситель измеряется предварительно, притом различными способами можно осуществить предельные случаи постоянства температуры на внутренней поверхности сосуда и отсутствия градиента температур в веществе. Разогрев в веществе регистрируется дифференциальной термопарой. Обработка результатов ведется по записям кривых разогрева — время, позволяющих определять критические условия, подвзрывные разогревы, времена индукции и прогрева системы. Если в веществе отсутствуют градиенты температуры, то по этим дифференциальным термограммам можно рассчитать кинетические характеристики тепловыделения⁶⁸. Отработаны различные варианты метода (для различного диапазона температур, размеров и различных условий теплообмена с окружающей средой, в статическом и динамическом режимах, при повышенных давлениях инертного газа).

Термографическим методом проведен большой комплекс экспериментальных исследований. Приведем некоторые результаты экспериментальной проверки теории на примере теплового взрыва дины и тетрила в жидкой фазе. Опыты проводили в условиях, когда градиенты температур в зоне реакции практически отсутствовали^{65, 66}. Результаты эксперимента и абсолютного расчета по самостоятельным кинетическим^{69, 70} и теплофизическим данным приведены в таблицах 3—5 и свидетельствуют о высокой точности теоретического описания явления. Интересно отметить, что расчет критических условий для дины производился по теории Семенова, так как условия эксперимента соответствовали принятой Семеновым модели. Таким образом, самая простая модель явления теплового взрыва, предложенная Семеновым и не нашедшая для газов своего строгого количественного обоснования (из-за наличия распределения температур в реакционном объеме), была впервые реализована для случая термического разложения в жидкой фазе.

ТАБЛИЦА 3

d, мм	$\alpha \frac{S}{V}$, кал	$\frac{l}{d}$	$T_{\theta, \text{кр}}^{\circ}\text{C}$		Предвзрывной разогрев $\Delta T_{\text{кр}}^{\circ}\text{C}$		Условия проведения эксперимента
			расч.	эксперим.	расч.	эксперим.	
см ² ·сек·град							
6,2	$1,4 \cdot 10^{-2}$	2	157	158	8,3	11	Слабый теплообмен с окружающей средой
8,5	$7 \cdot 10^{-3}$	2	152	152,5	7,95	8	
10,3	$3,1 \cdot 10^{-3}$	2	145	145,5	7,7	9	
10,3	$4,7 \cdot 10^{-3}$	1	147,5	148,5	7,8	9	
12,7	$3,5 \cdot 10^{-3}$	1	146	147,5	7,75	6	
32	$1,35 \cdot 10^{-2}$	2	160	162	8,25	9	Искусственное перемешивание вещества
36,5	$1,15 \cdot 10^{-2}$	2	157	159	8,15	10	
37,5	$1,05 \cdot 10^{-2}$	2	156	158	8,10	8	
49	$1,20 \cdot 10^{-2}$	2	154	153	8,05	8	
62	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1	152	152	7,95	9	

ТАБЛИЦА 4

d, мм	$\alpha \frac{S}{V}$, кал/см ² сек-град	$\frac{l}{d}$	$T_{\theta_{kp}}$, °C		ΔT_{kp} , °C	
			расчетн.	эксперим.	расчетн.	эксперим.
6,1	$1,4 \cdot 10^{-2}$	2	155	151,5	9,5	8
8,4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2	149	148,5	9,4	12
8,7	$3 \cdot 10^{-3}$	2	140	139,5	8,9	10
11,7	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2	139	139,5	8,9	9

В работах ^{52, 71} предложен другой метод экспериментального исследования теплового взрыва конденсированных веществ. Условия эксперимента — сферическая частица вещества в нагретом газе. Опыты прово-

ТАБЛИЦА 5

d, мм	$T_{\theta_{kp}}$, °C	t_{kp} , мин.		d, мм	$T_{\theta_{kp}}$, °C	t_{kp} , мин.	
		расчетн.	эксперим.			расчетн.	эксперим.
6,1	151,5	70	60	8,5	143,5	170	160
8,4	148,5	100	100	11	141	225	240
9,8	148,5	100	95	8,7	139,5	275	280
8,1	148	115	110	11,7	139,5	275	300

дят при малых значениях чисел Рейнольдса и Грассгофа, так что теплообмен между частицей и газом можно характеризовать величиной коэффициента теплоотдачи $\alpha = \frac{\lambda_r}{r}$ (где λ_r — теплопроводность газа, r —

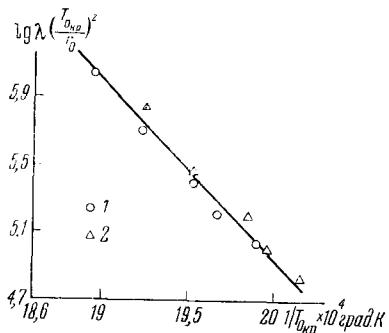


Рис. 8. Критическое условие теплового взрыва сферических частиц пироксилина в нагретом газе⁵²: 1 — воздух, 2 — аргон

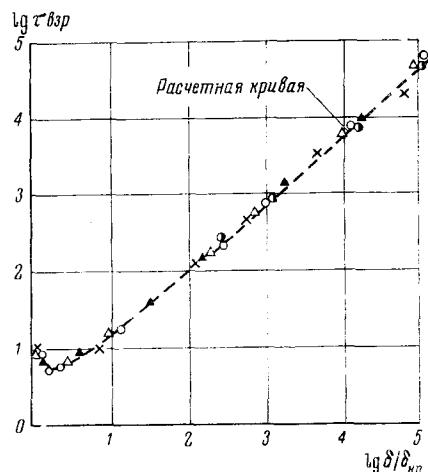


Рис. 9. Сравнение расчетных (пунктирная кривая) и экспериментальных значений (точки) времен задержки воспламенения сферических частиц пироксилина в нагретом газе⁵²

радиус частицы); при этом, как показывают расчеты, в частице практически отсутствуют градиенты температур. Наблюдение за тепловым взрывом частицы ведут оптическим методом по свечениюю продуктов

взрыва. Из опытов определяют критические условия и полное время задержки до взрыва (включающее и стадию прогрева). Теория метода, позволяющая проводить обработку экспериментальных данных, изложена в работе⁵². Следует иметь в виду, что вблизи предела возможна беспламенная вспышка, незаметная для наблюдения. Существование такого режима можно обнаружить, проводя опыты по определению критических условий в разных газах. Вопросы приготовления сферических частиц вещества в ряде случаев требуют специального решения.

Приведем результаты исследования теплового взрыва пироксилина, проведенного этим методом⁵². На рис. 8 изображена зависимость критической температуры от размера частиц для воздуха и аргона, а на рис. 9 — зависимость времени задержки от размера частиц и температуры газа, обработанная в безразмерных величинах.

Из критического условия были определены кинетические константы, которые затем были использованы для расчета времени задержки. Совпадение расчетных и экспериментальных данных хорошее.

Метод теплового взрыва частиц вещества в нагретом газе представляет интерес в связи с исследованиями механизма воспламенения при высоких температурах и для определения эффективных кинетических параметров быстропротекающих реакций разложения в конденсированной фазе.

На других описанных в литературе методиках изучения теплового взрыва останавливаются не будем, так как их использование не получило должного теоретического обоснования.

V. МЕХАНИЗМ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Простейшая модель явления теплового взрыва, которая легла в основу классической теории, в ряде случаев может быть успешно применена к конденсированным системам. Об этом свидетельствуют результаты экспериментальных исследований, часть которых приведена выше. Однако в общем случае тепловой взрыв в конденсированных средах представляет собой сложный физико-химический процесс превращения вещества, в котором паряду с химической реакцией могут иметь место различные фазовые превращения и связанные с ними эффекты.

Рассмотрим кратко такие физико-химические аспекты механизма теплового взрыва, обсудив вопросы о роли объемного газовыделения при термическом разложении конденсированного вещества, испарения, образования эвтектик в конденсированной фазе, полиморфных превращений.

1. Влияние объемного газовыделения при разложении на протекание процессов теплового взрыва

Роль объемного газовыделения зависит от того, в какой фазе протекает процесс (в твердой или жидкой), с какой скоростью (быстро или медленно), возможен ли автокаталит газообразными продуктами распада.

Одним из наиболее интересных эффектов, связанных с газовыделением, является конвективная теплопередача в жидких системах, обусловленная перемешиванием реагирующего вещества пузырьками газообразных продуктов реакции и тесно связанная со скоростью химической реакции.

В экспериментальной работе Абрамова и авторов⁶⁴, посвященной исследованию критических условий теплового взрыва расплавленного

тетрила, обращено внимание на особенности теплового взрыва жидкостей и на их связь с механизмом перемешивания пузырьками. Было замечено, что:

1. Критические температуры $T_{0\text{кр}}$ сильно зависят от материала стенки сосуда (в металлическом сосуде $T_{0\text{кр}}$ выше, чем в стеклянном).
2. Эффективный (суммарный) коэффициент теплоотдачи, рассчитанный из выражения для критического условия, увеличивается с ростом температуры.
3. Предвзрывные разогревы в 3—5 раз больше semenovskих, т. е.

$$\Delta T_{\text{кр}} = (3 \div 5) \frac{RT_0^2}{E}.$$

4. Период индукции на пределе теплового взрыва зависит от температуры значительно сильнее, чем это следует из кинетических данных.

Подчеркнем, что такие закономерности имеют место и для других жидкостей. Для твердых веществ и газов, а также для жидкостей в условиях, когда лимитирует внешняя теплоотдача, они не наблюдались. В работе⁶⁴ дано качественное объяснение указанных особенностей с позиций пузырькового перемешивания.

Большой интерес вызывают исследования температурного поля в реагирующей жидкой системе при постоянстве температуры стенки. Как следует из экспериментальных данных Барзыкина и авторов⁷⁵, для жидких веществ с большой вязкостью профиль температуры мало отличается от профиля температур в твердом веществе (максимальный разогрев в центре и почти отсутствие разогрева вблизи поверхности). Для маловязких жидкостей в зоне реакции образуется ядро с постоянной температурой и тонкий пограничный слой, в котором сосредоточивается все термическое сопротивление системы.

В настоящее время количественной теории теплового взрыва жидких веществ, учитывающей эффект перемешивания, не существует, а экспериментальные данные, полученные в таких условиях, не поддаются строгой количественной расшифровке. Наиболее целесообразный путь исследования — накопление экспериментального материала и его обобщение методами подобия, как это часто делается в теории теплопередачи.

В ряде случаев газообразные продукты реакции являются активными, способными оказывать катализическое воздействие на протекающий процесс. При этом все характеристики теплового взрыва в значительной степени зависят от условий удаления газообразных продуктов.

Экспериментально эту зависимость можно наблюдать, воздействуя на удаление газообразных продуктов посредством изменения давления окружающей среды (опыты в бомбе постоянного давления). Наиболее характерный вид зависимости критической температуры $T_{0\text{кр}}$ от давления p представлен на рис. 10 для модельной смеси на основе перхлората аммония (по данным Самойленко, Абрамова и авторов⁷⁵). Из рис. 10 видно, что при увеличении давления критическая температура уменьшается на $\sim 30^\circ$ и в дальнейшем остается постоянной. Уменьшение критической температуры вызвано тем, что с увеличением давления затрудняются условия удаления газообразных продуктов реакции, и катализическое влияние их на протекающий процесс увеличивается. Отсутствие зависимости $T_{0\text{кр}}$ при высоких давлениях, по-видимому, связано с тем, что при таких давлениях автокатализирующие газообразные продукты переходят в конденсированное состояние и не удаляются из зоны реакции. Характерно, что величина $T_{0\text{кр}}$ в области насыщения совпадает со

значением T_{0kp} , полученным в герметически закрытом сосуде того же диаметра при отсутствии свободного объема. В таких герметичных сосудах удаления газообразных продуктов из зоны реакции не происходит, и связанные с этим процессом осложняющие эффекты отсутствуют. Эта модель процесса является простейшей для теплового взрыва в конденсированной фазе и, по-видимому, получит широкое распространение при исследовании явления в конкретных системах.

При рассмотрении вопроса о тепловом взрыве жидкых ВВ в открытых сосудах необходимо принимать во внимание тот факт, что удаление газообразных продуктов реакции приводит к уменьшению реакционного объема и искажению его формы, что, в свою очередь, приводит к изменению как формально-кинетических закономерностей термического разложения вещества, так и условий теплообмена реакционного объема с окружающей средой. Изменение критических закономерностей обусловлено тем, что вследствие удаления газообразных продуктов объем, занимаемый реагирующей системой, уменьшается, а концентрация исходного вещества и конденсированных продуктов оказывается выше, чем было бы в случае неизменного объема. Благодаря этому скорости реакции в условиях изменяющегося объема увеличиваются. Изменение условий теплообмена реагирующего объема с теплоносителем вызвано тем, что с удалением газообразных продуктов изменяется соотношение между поверхностью, отдающей тепло (S), и объемом конденсированной фазы (V). Различаются искажения модели двух типов: просто уменьшение объема и вспенивание вещества. В первом случае поведение системы удается описать математически⁷² и получить для определенного типа реакций выражения для критического условия и периода индукции. (Эти выражения значительно отличаются от подобных выражений для случая неизменного объема⁴⁴.) При вспенивании вещества характер протекания процесса становится более неопределенным и описать его математически довольно трудно.

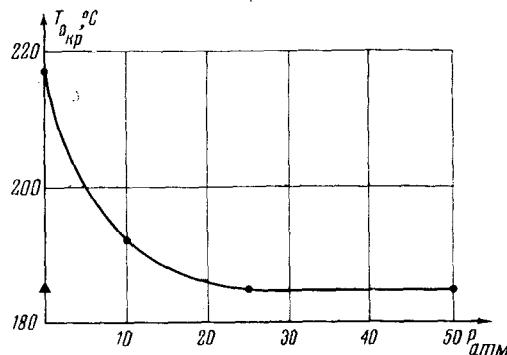


Рис. 10. Зависимость критической температуры от давления инертного газа. \blacktriangle — критическая температура в герметическом сосуде при отсутствии свободного объема

2. Тепловой взрыв летучих веществ

Тепловой взрыв веществ, способных испаряться, практически не изучен. В литературе 30—40-х годов описаны опыты по вспышке летучих веществ, однако эти опыты дают недостаточно информации для понимания механизма и построения теории теплового взрыва летучих веществ.

При анализе явления следует иметь в виду, что испарение (или сублимация) при наличии объемной химической реакции в конденсированной фазе, идущей с выделением газообразных продуктов, протекает существенно иначе, чем в инертных системах. Обычно испарение идет с поверхности вещества, и скорость процесса определяется скоростью диффузии паров в газовой фазе над поверхностью и скоростью подвода теп-

ла к поверхности. В случае реагирующих систем скорость испарения увеличивается с увеличением скорости газовыделения, так как пары «увлекаются» массовым потоком продуктов реакции. Испарение становится как бы объемным. Таким образом, при совместном протекании процессов термического разложения и испарения ускорение первого приводит к ускорению второго. Процесс же испарения, наоборот, приводит к уменьшению скорости реакции, так как: 1) вследствие испарения уменьшается количество исходного вещества, 2) процесс испарения, являясь эндотермическим, поглощает определенное количество тепла. Протекание процессов испарения одновременно с термическим разложением веществ может привести к увеличению периодов индукции взрыва и критических температур.

Следует отметить, что одни и те же вещества в зависимости от условий могут вести себя и как летучие, и как нелетучие. В соответствии с представлениями Беляева⁷³, это зависит от соотношения между температурой T_0 , характеризующей протекание процесса, и температурой кипения T_k . Если $T_0 > T_k$ или $T_0 \sim T_k$, испарение существенно, если $T_0 \ll T_k$, вещество ведет себя как нелетучее. При $T_0 > T_k$ взрыв в жидкой фазе становится невозможным, и критические условия определяются реакцией, протекающей в парогазовой смеси.

3. О тепловом взрыве твердых органических веществ

Многие твердые органические ВВ имеют конденсированные продукты распада, которые с исходным веществом образуют эвтектические смеси. Образование эвтектики, в результате которого часть исходного вещества переходит в жидкое состояние, приводит к увеличению скорости реакции, так как скорость распада вещества в жидком состоянии больше, чем в твердом.

Характерной особенностью таких систем является наличие самоускорения реакции в изотермических условиях, связанного с прогрессивным растворением исходного вещества в конденсированных продуктах реакции. Реакция в твердой фазе существенна только на начальных стадиях разложения; дальнейшее же протекание реакции происходит преимущественно в жидкой фазе.

В предположении, что лимитирующей стадией является кинетика распада (а не кинетика образования эвтектики), т. е. в предположении квазиравновесного состояния между твердой и жидкой фазами кинетические закономерности удается описать математически⁷⁴. К сожалению, тепловой взрыв таких веществ (сюда относятся, например, гексоген и тетрил при T_0 ниже температуры плавления) экспериментально не изучен, и в литературе отсутствуют данные для иллюстрации эффектов, связанных с образованием эвтектик.

4. Тепловой взрыв при наличии полиморфных превращений

Влияние полиморфного превращения (как и вообще фазового перехода) на характеристики теплового взрыва проявляется двояко: при переходе в новую модификацию, во-первых, изменяются закономерности термического разложения и теплофизические свойства вещества, а, во-вторых, поглощается (или выделяется) определенное количество тепла.

Основываясь на экспериментальных данных, полученных Абрамовым, Самойленко и авторами⁷⁵ по тепловому взрыву перхлората аммония, картину развития теплового взрыва при наличии полиморфного превра-

шения в зависимости от соотношения температуры опыта T_0 и температуры фазового перехода T_* можно представить себе следующим образом.

1. $T_* < T_0$ — фазовый переход протекает еще в стадии прогрева и его влияние на характеристики теплового взрыва малосущественно.

2. $T_* - T_0 < \frac{RT_0^2}{E}$ — фазовый переход протекает во время предвзрывного процесса; тепло, выделяемое реакцией, сначала идет на нагрев вещества до T_* , а затем на фазовый переход; критические условия определяются в конце концов реакцией в новой фазе (рис. 11, а).

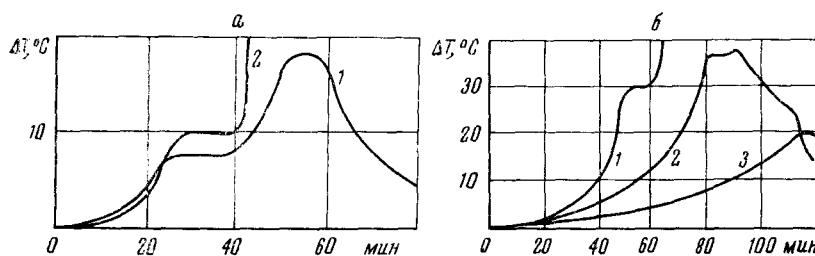


Рис. 11. Кривые разогрева перхлората аммония *а* — $r=1$ см, $T_0=232^\circ$ (1); $r=1,25$ см, $T_0=230^\circ$ (2); *б* — $r=1,5$ см, $T_0=212^\circ$ (1); $T_0=206^\circ$ (2); $T_0=202^\circ$ (3)

3. $T_* - T_0 > \frac{RT_0^2}{E}$ — температура фазового перехода достигается уже при существенно нестационарном развитии процесса; критические условия в этом случае определяются реакцией в старой фазе. Возможны, однако, случаи, когда фазовый переход может остановить развитие взрыва — тогда на критические условия влияют параметры фазового перехода (рис. 11, б) и процесс характеризуется аномально высокими предвзрывными разогревами.

Описание процесса при совместном протекании химической реакции и фазового перехода представляет большой теоретический интерес, так как в этом случае, благодаря тепловыделению в старой фазе, становятся неприменимыми методы расчета, основанные на рассмотрении задачи Стефана.

* * *

Теория теплового взрыва со временем ее создания претерпела значительные изменения. Современная теория рассматривает широкий круг задач, разнообразных по своему физическому содержанию и практическому значению. Развитие теории проходило под знаком преимущественного интереса к конденсированным веществам, который не только обусловил появление ряда специфических задач, но и направлял решение общих вопросов. Большую роль в развитии теории сыграл прогресс в области вычислительной техники. Решения основных уравнений теплового взрыва, записанных в общей форме, методами численного интегрирования на быстродействующих электронно-вычислительных машинах не только расширили расчетный аппарат теории, но и обогатили наши представления о механизме явления. Теория теплового взрыва в

классической постановке в настоящее время в основных своих аспектах подробно разработана и имеет законченный вид. Более сложные режимы теплового взрыва, в особенности при наличии физико-химических и гидродинамических процессов, сопровождающих протекание химической реакции, изучены недостаточно и их исследование представляет наибольший интерес для дальнейшего развития теории теплового взрыва.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, ЖРФХ, ч. физ., **60**, 241 (1928).
2. О. М. Тодес, ЖФХ, **4**, 71, 78 (1933).
3. Т. А. Конторова, О. М. Тодес, ЖФХ, **4**, 81 (1933).
4. О. М. Тодес, ЖФХ, **3**, 868 (1939).
5. О. М. Тодес, П. В. Мелентьев, ЖФХ, **13**, 1594 (1939); **14**, 1026 (1940).
6. О. К. Rice, А. О. Allen, Н. С. Campbell, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2212 (1935).
7. А. О. Allen, О. К. Rice, Там же, **57**, 310 (1935).
8. Н. С. Campbell, О. К. Rice, Там же, **57**, 1044 (1935).
9. Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, **13**, 738 (1939); **20**, 139 (1946).
10. О. К. Rice, J. Chem. Phys., **8**, 727 (1940).
11. Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук, **23**, 251 (1940).
12. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, М., 1947.
13. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
14. А. Г. Мержанов, Вопросы теплообмена в теории теплового взрыва. Докл. на 2 Всес. совещ. по тепло- и массообмену. Минск, 1964.
15. J. Zinn, C. L. Mader, J. Appl. Phys., **31**, 323 (1960).
16. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская, ДАН, **148**, 156 (1963).
17. В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, Изв. АН СССР, ОХН **1966**, 429.
18. В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, Там же, **1966**, № 5.
19. В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, Там же (в печати).
20. B. L. Hicks, J. Chem. Phys., **22**, 414 (1954).
21. G. B. Cook, Proc. Roy. Soc., **A246**, 154 (1958).
22. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов, Инж. физ. ж., **9**, 245 (1965).
23. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов, ДАН (в печати).
24. Я. Б. Зельдович, ДАН, **150**, 283 (1963).
25. P. L. Chatridge, J. Chem. Phys., **20**, 1795 (1952).
26. S. M. Genesky, J. Res. Nat. Bur. Stand., **59**, № 2, 79 (1957).
27. D. M. Clempson, J. D. Huffington, Trans. Faraday Soc., **52**, 385 (1956).
28. Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, **32**, 1182 (1958).
29. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов, ДАН, **120**, 1271 (1958).
30. P. H. Thomas, Trans. Faraday Soc., **54**, 60 (1958).
31. С. И. Худяев, ДАН, **148**, 44 (1963); **154**, 787 (1964).
32. P. Gray, M. J. Hargreaves, Trans. Faraday Soc., **55**, 581 (1959).
33. P. H. Thomas, Там же, **56**, 833 (1960).
34. А. М. Гришин, О. М. Тодес, Прикл. мех. техн. физ., **1965**, 68.
35. С. Н. Худяев. О краевых задачах для стационарного уравнения теплопроводности с источниками, зависящими от температуры. Докл. на 2 Всес. совещ. по тепло- и массообмену. Минск, 1964.
36. J. R. Parks, J. Chem. Phys., **34**, 46 (1961).
37. T. Kinbara, K. Akita, Comb. and Flame, **4**, 173 (1960).
38. P. H. Thomas, Proc. Roy. Soc., **A262**, 192 (1961).
39. W. Squire, Comb. and Flame, **7**, 1 (1963).
40. А. Г. Мержанов, Лекции по теории воспламенения, МФТИ, 1964.
41. P. Gray, P. R. Lee, Comb. and Flame, **9**, 202 (1965).
42. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев, Прикл. мех. техн. физ., **1964**, № 3, 118.
43. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах, Изд. АН СССР, М., 1960.
44. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий, ДАН, **120**, 1068 (1958); ЖФХ, **34**, 2235 (1960).
45. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, Физика горения и взрыва (в печати).

46. С. И. Худяев. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, № 1, 70.
47. С. А. Ловля, Л. А. Горбенко, Б. Л. Каплан. Торпедирование и перфорация скважин, М., 1959.
48. А. Г. Мержанов, ДАН, 140, 637 (1961).
49. А. Г. Мержанов, А. Г. Струнина. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, № 1, 59.
50. А. Г. Струнина, А. Г. Мержанов, З. Б. Майофис. Научно-технические проблемы горения и взрыва, № 2, 108 (1965).
51. А. Г. Струнина, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. Физика горения и взрыва, 1965, № 3, 36.
52. Ю. М. Григорьев, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Научно-технические проблемы горения и взрыва, № 1, 93 (1965).
53. Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов, К. В. Прибыткова. Прикл. мех. техн. физ. (в печати).
54. J. Zinn, J. Chem. Phys., 36, 1949 (1962).
55. А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, ДАН, 148, 380 (1963).
56. М. Н. Friedman, Trans. Faraday Soc., 59, 1865 (1963).
57. T. Boddington 9-th Sympos. (internat.) on combustion, Acad. Press, New York and London, 1963, 287.
58. А. Г. Мерзhanov. Comb. and Flame (в печати).
59. С. А. Каганов. Прикл. мех. техн. физ., 1962, № 3, 96; Инж. физ. ж., 3, 307 (1965).
60. С. А. Бостанджиян, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев, ДАН, 163, 133 (1965).
61. С. А. Бостанджиян, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев. Прикл. мех. техн. физ., 1965, № 5, 45.
62. С. К. Асланов. Изв. вузов, сер. нефть и газ, 1961, № 12, 83; 1963, № 1, 77.
63. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, ДАН, 152, 143 (1963).
64. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Ф. И. Дубовицкий. ДАН, 128, 1238 (1959).
65. А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Г. Абрамов, Ф. И. Дубовицкий, ЖФХ, 35, 2083 (1961).
66. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов, ЖФХ, 38, 2640 (1964).
67. А. Г. Струнина, В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. Физика горения и взрыва (в печати).
68. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова, ЖФХ (в печати).
69. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов, В. В. Барзыкин, Г. Б. Манелис, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1926.
70. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов, Г. Б. Манелис, Там же, 1960, 1763.
71. Ю. М. Григорьев, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, ДАН, 157, 1427 (1964).
72. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий, ДАН, 124, 362 (1959).
73. А. Ф. Беляев, Н. А. Юзевович. ДАН, 27, 131 (1940).
74. Г. Б. Манелис, Ф. И. Дубовицкий, ДАН, 126, 813 (1959).
75. Ф. И. Дубовицкий. Доклад на межвузовской конференции по горению, Одесса, 1965.

Ин-т химической физики
АН СССР