

О КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ ИСТОЧНИКОМ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ

В. Н. Вилюнов, Е. А. Некрасов, И. Г. Дик

(Томск)

В классической теории теплового взрыва [1, 2] исследованы явления воспламенения в условиях, когда срыв с теплового равновесия происходит за счет собственного тепловыделения. Найдены критические значения параметров, разделяющие стационарный режим протекания химической реакции под пределом воспламенения и нестационарный — над пределом. Однако тепловой взрыв может также происходить и за счет появления дополнительного источника тепла, например электрической искры. Действие такого источника должно привести к изменению критических значений параметров, определяющих тепловой взрыв. Кроме того, наличие конкуренции между временем достижения тепловой волной стенки сосуда и характерным временем реакции, в отличие от искрового воспламенения в неограниченной среде [3, 4] побуждает провести исследование влияния стенок на закономерности воспламенения.

Постановка задачи. Следуя [1—3], запишем систему уравнений, описывающую тепловой взрыв в бесконечно длинном цилиндре при первом порядке реакции с дополнительным искровым источником тепла,

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = (1/\delta \xi) \cdot \partial / \partial \xi \cdot (\xi \partial \theta / \partial \xi) + (1 - \eta) \exp[1/(1 + \beta \theta)], \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = (Le/\delta \xi) \cdot \partial / \partial \xi \cdot (\xi \partial \eta / \partial \xi) + \gamma (1 - \eta) \exp[1/(1 + \beta \theta)], \quad (2)$$

$$\theta(0, \xi) = A \delta(\xi)/\xi, \quad \eta(0, \xi) = 0,$$

$$\frac{\partial \theta(\tau, 0)}{\partial \xi} = \frac{\partial \eta(\tau, 0)}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial \eta(\tau, 1)}{\partial \xi} = 0,$$

$$\frac{\partial \theta(\tau, 1)}{\partial \xi} = -Bi \theta(\tau, 1).$$

Здесь $\xi = r/r_0$; $\tau = t/t_a$; $t_a = c_p \rho RT_c^2 / (Q z_0 E) \cdot \exp(E/RT_c)$; $\beta = RT_c/E$; $\gamma = c_p \rho RT_c^2 / (QE)$; $Le = D/a$; $\theta = E/(RT_c^2)(T - T_c)$; $Bi = \alpha r_0/\lambda$; $\delta = QE r_0^2 z_0 / (\lambda RT_c^2) \exp(-E/RT_c)$; $A = \mathcal{E} / (\pi r_0^2 c_p \rho RT_c^2 / E)$; θ — разогрев; η — глубина превращения; ξ — координата, τ — время; A — безразмерное энергосодержание при искровом разряде; $\delta, \gamma, \beta, Le, Bi$ — параметры; T — температура; T_c — температура стенки; D, a — коэффициенты диффузии и теплопроводности; c_p, ρ, λ — теплоемкость, плотность, теплопроводность; E — энергия активации; z_0 — частотный фактор; Q — тепловой эффект; R — газовая постоянная; α — коэффициент теплоотдачи из сосуда в окружающую среду; r_0 — радиус сосуда; \mathcal{E} — энергия искры.

Система уравнений (1), (2) решалась численно на ЭВМ с помощью алгоритма [5] для двух предельных случаев теплообмена сосуда с окружающей средой: при $Bi \ll 1$ и $Bi \gg 1$. Все остальные режимы теплообмена промежуточные. Определение критической энергии искры A_* , данное в [4], справедливо, лишь когда параметр D . А. Франк-Каменецкого $\delta \gg \delta_*$. При $\delta \sim \delta_*$ под A_* нужно понимать такое значение энергии искры, что если $A \geq A_*$, то глубина превращения в сосуде $\eta \rightarrow 1$ за время, гораздо меньшее характерного времени химической реакции при начальной температуре.

Все расчеты проводились при следующих значениях параметров: $\beta = 0,1$, $\gamma = 0,03$, $Le = 1$, $10^{-2} \leq Bi \leq 10^6$, $0 < \delta \leq \delta_*(Bi)$, зависимость $\delta_*(Bi)$ найдена в [1, 6].

Результаты расчетов. В случае $Bi \ll 1$ распределение температуры по объему реакционного сосуда практически отсутствует, за исключением очень малого начального промежутка времени $\sim Bi$, когда тепловая

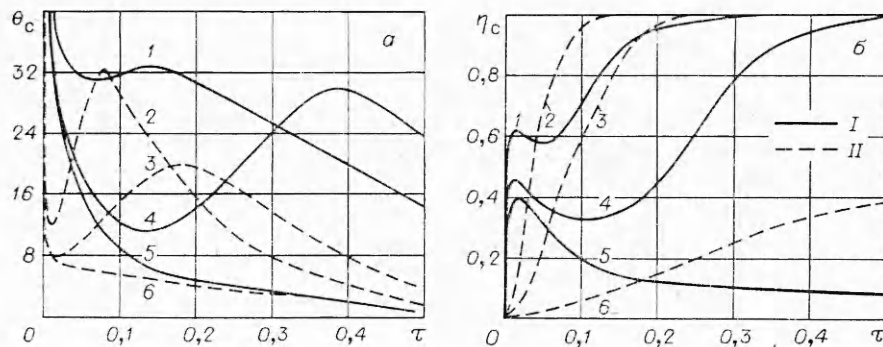


Рис. 1. Зависимости температуры и глубины превращения от времени.
 I — $Bi=10^{-2}$; II — $Bi=10^6$, $\delta/\delta_* = 0.5$. 1 — $A=4A_*$; 2 — $A=2A_*$; 3 — $A=A_* = 5.2$; 4 — $A=A_* = 0.9$; 5, 6 — $A < A_*$.

волна еще не успела дойти до стенок сосуда. Выгорание при этом почти не отличается от начального.

На рис. 1, а, б (штриховые линии) представлены зависимости температуры θ_c и глубины превращения η_c в точке энергосвечения ($\xi=0$) от времени. Видно, что существует некоторая критическая энергия искры A_* , ниже которой реакция протекает стационарно под пределом воспламенения. Развитие процесса происходит по следующему пути. Сначала за времена, гораздо меньшие характерных времени тепловыделения и теплопотерь, происходит перераспределение введенной энергии по всему объему сосуда и вследствие этого нагрев смеси до некоторой температуры T_* . Затем, если окажется, что скорость теплоприхода за счет химической реакции при этой температуре $q_+(T_*)$ будет больше скорости теплопотерь $q_-(T_*)$, происходит дальнейший рост температуры в сосуде, и реакция протекает в режиме воспламенения (рис. 1, 2). Наоборот, если подведенной энергии недостаточно ($q_+(T_*) < q_-(T_*)$), процесс протекает стационарно. Поэтому, как видно из диаграммы Н. Н. Семенова (рис. 2), для того, чтобы при заданной интенсивности теплоотвода (т. е. при заданном $\delta < \delta_* = 2Bi/e$ [1, 6]) реакция протекала в режиме воспламенения, необходимо дополнительно за счет искры подвести определенное количество энергии A_* , достаточное для перевода реакции из состояния 1 на рис. 2 в состояние 2.

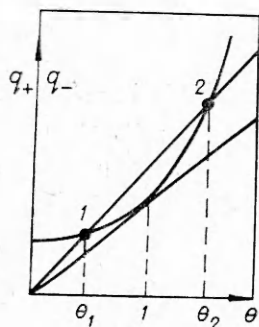


Рис. 2. Диаграмма Н. Н. Семенова; $q_+ = \exp[\theta/(1+\beta\theta)]$, $q_- = \theta/\kappa$, $q_{-,*} = \theta/\kappa_*$.

Нижнюю оценку величины A_* можно приближенно оценить следующим путем. При $Bi \ll 1$ поведение температуры в реагирующей системе в пренебрежении выгоранием описывается классическим уравнением нестационарного теплового взрыва [1, 2]

$$d\theta/d\tau = \exp[\theta/(1+\beta\theta)] - \theta/\kappa, \quad (3)$$

где κ — параметр Н. Н. Семенова, связанный с δ равенством $\kappa = \delta/2Bi$. В условиях равенства теплоотвода и теплоприхода из (3) получим

$$\exp[\theta/(1+\beta\theta)] = \theta/\kappa.$$

Используя квадратичную аппроксимацию экспонента [7], будем иметь для не слишком большого удаления от предела самовоспламенения

$$\theta_{1,2} = [e(1-\delta/\delta) - 2]/2 \pm \{[e(1-\delta/\delta) - 2]^2/4 - 1\}^{1/2},$$

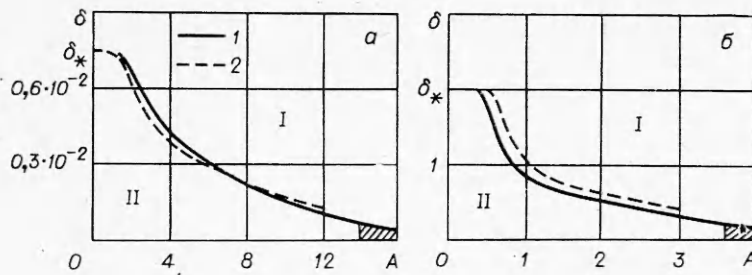


Рис. 3. Сравнение значений A_* , полученных по формуле (4), с численным счетом при $Vi=10^{-2}$, $\delta_*=0,74 \cdot 10^{-2}$ (а) и $Vi=10^6$, $\delta_*=2$ (б). 1 — расчет на ЭВМ; 2 — приближенная теория. I — область воспламенения; II — область потухания; заштрихованный участок — область вынужденного режима.

где меньший корень θ_1 соответствует состоянию 1, а больший θ_2 — состоянию 2 на рис. 2. Разность $\theta_2 - \theta_1$ дает значение критической энергии при заданном удалении от предела самовоспламенения

$$A_* = 2 \{ [e(1 - \delta_*/\delta) - 2]^2/4 - 1 \}^{1/2}. \quad (4)$$

Здесь $e=2,7118$. Из (4) видно, что с удалением от предела воспламенения A_* растет, а на самом пределе при $\delta = \delta_*$ и $\theta_2 = \theta_1 = \theta_* = 1$ $A_* = 0$. Сравнение значений A_* , полученных по (4), с численным счетом дано на рис. 3. Видно, что (4) хорошо совпадает с численными расчетами, за исключением случаев, когда $\delta = \delta_*$ и $\delta \ll \delta_*$. Конечное значение $A_* = 1,4$ на пределе самовоспламенения объясняется тем, что в численных расчетах при $\delta = \delta_*$ полагалось $\theta(0) = 0$. Поэтому к системе нужно подвести дополнительное количество тепла, чтобы поднять температуру в сосуде до значения, соответствующего максимальному предвзрывному разогреву при тепловом взрыве. При слишком большом удалении от предела ($\delta \ll \delta_*$) реакция протекает в вынужденном режиме за счет огромной энергии искры (см. рис. 3, а), и критические условия поэтому исчезают.

Из рис. 3, а видно, что с ростом энергии искры значение критической величины параметра δ , разделяющей режимы потухания и воспламенения, уменьшается. Если же энергия искры достаточно мала (меньше 1,4), искра не оказывает никакого влияния на δ , и тепловой взрыв происходит при обычном значении $\delta = \delta_* = 0,74 \cdot 10^{-2}$ ($Vi = 10^{-2}$).

Если система находится глубоко в надкритической области ($\delta \rightarrow \infty$), из возникшего очага развивается волна горения ($Vi \ll 1$).

В случае $Vi \gg 1$ существенно распределение температуры по объему сосуда. Анализ зависимостей $\theta_c(\tau)$ и $\eta_c(\tau)$, представленных на рис. 1, а, б (сплошные линии), показывает, что здесь также существует некоторая критическая энергия искры A_* . При $A \geq A_*$ из возникшего очага реакции развивается волна горения. Закономерности развития очага воспламенения до тех пор, пока стенки сосуда не оказывают влияния такие же, как и в случае неограниченной среды [3, 4]. Следует только сказать, что к моменту достижения максимума на кривой θ_c нестационарный фронт горения уже приближается к стенкам, и основное выгорание происходит в течение времени его формирования. Кроме того, как видно из рис. 1, б (кривые 1, 4), выгорание в течение времени достижения максимума на кривой θ_c при $A \geq A_*$ изменяется в отличие от случая $Vi \ll 1$ немонотонно. При временах $0,02 \leq \tau \leq 0,2$ глубина превращения приблизительно постоянна и равна 0,4. Реакция протекает в диффузионном режиме [4]. В дальнейшем возникший очаг горения уже начинает испытывать влияние стенки сосуда, градиенты концентрации

за счет диффузии уменьшаются, реакция протекает по всему объему.

С удалением от предела самовоспламенения A_* растет (см. рис. 3, б), и при $\delta \ll \delta_* = 2$ [1] реакция так же, как и в случае малых Vi , протекает в вынужденном режиме. На пределе $A_* = 0,4$. Приблизительно такое количество энергии нужно сообщить системе, чтобы в сосуде при $\theta(0, \xi) = 0$ реализовался последний температурный профиль из всех возможных стационарных, предшествующих тепловому взрыву. Как и при малых Vi , здесь также с ростом энергии искры происходит смещение предела воспламенения $\delta_* = 2$ [1] в сторону меньших значений. Высоко над пределом (при $\delta \gg \delta_*$) наблюдается переходный режим от теплового взрыва с дополнительным (искровым) источником тепла к искровому зажиганию в неограниченной среде [3, 4]. Качественно такой переходный процесс не отличается от исследованного ранее [8]. Есть лишь количественное отличие в силу разницы в способах зажигания. Для случая зажигания в [3] получена формула критической энергии A_* , которая в наших переменных будет иметь следующий вид:

$$A_* = \sqrt{\pi}/2 \cdot e_2 e \beta^2 \gamma^{-3} (\gamma + \beta) \delta^{-1} \exp(\beta + \gamma). \quad (5)$$

Как видно из рис. 3, б, выражение (5) удовлетворительно совпадает с численным счетом и при $\delta/\delta_* \sim 1$. Объясняется это тем, что к моменту достижения максимума на кривой $\theta_c(\tau)$ волна реакции еще не дошла до стенки сосуда (см. рис. 1). На это указывает также и то, что, согласно (5), размерная энергия искры не зависит от диаметра сосуда.

В заключение отметим, что (4) и (5) получены путем сведения исходной системы (1), (2) к уравнению нестационарного теплового взрыва. Поэтому отсюда следует вывод о том, что независимо от характера теплообмена реагирующего сосуда с окружающей средой критическая энергия воспламенения целиком определяется балансом между теплоприходом и теплоотводом. Следует только учитывать, что смысл этого баланса свой для каждого из рассматриваемых случаев. При малых Vi это баланс между теплоприходом во всем сосуде и теплоотводом в окружающую среду. При больших же Vi это баланс между теплоприходом в высокотемпературной области («колокол») образующейся при вводе энергии ($\mathcal{E}\delta(r)$), и теплоотводом в оставшуюся часть объема.

*Поступила в редакцию
29/X 1976,
после доработки — 24/1 1977*

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
2. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. хим., 1966, 35, 4.
3. В. Н. Вилюнов. Докл. АН СССР, 1973, 208, 2.
4. В. Н. Вилюнов, Е. А. Некрасов и др. ФГВ, 1976, 12, 3.
5. В. С. Баушев, В. Н. Вилюнов, А. М. Тимохин. Тр. НИИ ПММ, № 3, 1972.
6. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1958, 120, 6.
7. П. Грей, М. Харпер.— В кн.: Вопросы зажигания и стабилизации пламени. Перев. с англ. Под ред. С. А. Гольденберга. М., ИЛ, 1963.
8. В. Г. Абрикосов, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 3.