

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛООВОГО САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ
В УСЛОВИЯХ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ**

Э. А. Штессель, К. В. Прибыткова, Л. А. Жукова
(Черноголовка)

Из классической теории теплового взрыва [1—3] следует связь критических условий самовоспламенения с условиями теплообмена. При протекании экзотермической реакции в жидкой или газовой смеси может возникнуть естественная конвекция, изменяющая интенсивность теплообмена и тем самым влияющая на характеристики теплового самовоспламенения. В [4, 5] рассматривался вопрос о влиянии конвекции на критические условия теплового взрыва при протекании экзотермической реакции нулевого порядка. При отсутствии выгорания вещества причина возникновения естественной конвекции заключается в саморазогреве реагирующей смеси. Вместе с тем в реальных системах продукты химической реакции могут быть как легче, так и тяжелее исходного вещества. Отсюда следует, что наряду с тепловой конвекцией определенную роль может играть и концентрационная конвекция, обусловленная разностью молекулярных весов исходных веществ и продуктов реакции [6].

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению совместного влияния тепловой и концентрационной конвекции на процесс теплового самовоспламенения. Рассматривается двумерная область квадратного сечения, заполненная реагирующей жидкостью и ограниченная твердыми непроницаемыми поверхностями (рис. 1). На горизонтальных границах поддерживается постоянная температура T_0 . Вертикальные границы теплоизолированы. В начальный момент температура жидкости равна T_0 , глубина превращения равна нулю и движение жидкости отсутствует.

В силу того, что характерное время распространения акустических возмущений t_a значительно меньше характерного времени реакции t_i , можно считать плотность смеси независимой от времени. Действительно, отношение этих характерных времен приводит к выражению $t_a/t_i = F/Pe$, которое в реальных ситуациях значительно меньше единицы. Здесь $F = Q/\lambda \cdot E/RT_0^2 r^2 k_0 \exp(-E/RT_0)$ — параметр Франк-Каменецкого; $Pe = cr/a$ — число Пекле, выраженное через скорость звука c ; r — характерная длина (в данном случае — сторона квадрата); Q —

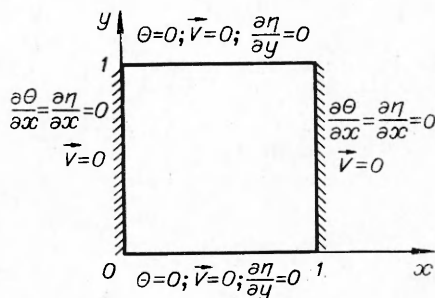


Рис. 1. Схема квадратной области.

тепловой эффект реакции; E — энергия активации; k_0 — предэкспонент; λ — коэффициент теплопроводности; a — коэффициент температуропроводности; R — универсальная газовая постоянная.

Указанные выше соображения, а также сравнительно небольшие величины предвзрывных разогревов позволяют использовать приближение Буссинеска [7] для несжимаемой жидкости и записать уравнения, описывающие процесс, в виде

$$\partial\eta/\partial\tau + \text{Pr} \vec{V} \nabla \eta = L \Delta \eta + F \gamma \exp[\Theta/(1+\beta\Theta)] (1-\eta)^n, \quad (1)$$

$$\partial\Theta/\partial\tau + \text{Pr} \vec{V} \nabla \Theta = \Delta \Theta + F \exp[\Theta/(1+\beta\Theta)] (1-\eta)^n, \quad (2)$$

$$\partial \vec{V} / \partial \tau + \text{Pr} \vec{V} \nabla \vec{V} = -\nabla p + \text{Pr} \Delta \vec{V} + (\text{Ra}_1 \Theta + \text{Ra}_2 \eta) \vec{e}, \quad (3)$$

$$\text{div} \vec{V} = 0. \quad (4)$$

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} \tau=0; \quad \Theta=0, \quad \eta=0, \quad \vec{V}=0; \\ x=0; \quad 1: \quad \partial\Theta/\partial x = \partial\eta/\partial x = 0, \quad \vec{V}=0; \\ y=0; \quad 1: \quad \Theta=0, \quad \partial\eta/\partial y = 0, \quad \vec{V}=0. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь τ — время; \vec{V} — вектор скорости; p — давление; η — глубина превращения; Θ — разогрев; n — порядок реакции; \vec{e} — единичный вектор, направленный противоположно силе тяжести.

При переходе к безразмерным величинам выбраны следующие масштабы времени, длины, скорости, температуры, давления соответственно r^2/a , r , v/r , RT_0^2/E , $\rho_0 v a / r^2$, где v — коэффициент кинематической вязкости, ρ_0 — плотность, соответствующая начальному состоянию смеси.

Система (1)–(4) содержит семь безразмерных параметров: тепловое число Рэлея Ra_1 , концентрационное число Рэлея Ra_2 , число Прандтля Pr , число Льюиса L , параметр Франк-Каменецкого F , параметр γ , характеризующий максимальный адиабатический разогрев вещества, параметр β [2]:

$$\begin{aligned} \text{Ra}_1 = \frac{g\varphi}{va} \cdot \frac{RT_0^2}{E} \cdot r^3, \quad \text{Ra}_2 = \frac{g\varphi_1}{va} \cdot r^3, \quad \text{Pr} = \frac{v}{a}, \quad L = \frac{D}{a}, \\ \gamma = \frac{c_p \rho}{Q} \cdot \frac{RT_0^2}{E}, \quad \beta = \frac{RT_0}{E}, \end{aligned}$$

где D — коэффициент диффузии; φ — коэффициент объемного расширения; $\varphi_1 = -1/\rho_0 \cdot (\partial\rho/\partial\eta)_{T,p}$ — концентрационный аналог коэффициента объемного расширения.

В отличие от работы [5] система (1)–(5) записана для реакции ненулевого порядка ($n \neq 0$). При этом уравнение (1) имеет ненулевое решение, и все рассматриваемые процессы существенно нестационарны. Наличие глубины превращения приводит к появлению градиентов концентрации, вызывающих концентрационную естественную конвекцию. Очевидно, что интенсивность концентрационной конвекции существенно зависит как от Ra_2 , так и от параметра γ .

Решение задачи (1)–(5) позволяет исследовать поля температур Θ , глубины превращения η , скоростей \vec{V} при различных значениях F , γ , β , Pr , L , Ra_1 , Ra_2 и определить зависимость критических условий теплового взрыва (F_*) от параметров, характеризующих конвекцию.

При решении задачи используется иная форма уравнений: система

(1)–(4) записывается в переменных: вихрь, глубина превращения, разогрев

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} + \text{Pr} \frac{\partial \psi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x} - \text{Pr} \frac{\partial \psi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial y} - L \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} \right) + F \cdot \gamma \cdot \exp [\Theta / (1 + \beta \Theta)] (1 - \eta)^n, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} + \text{Pr} \frac{\partial \psi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial x} - \text{Pr} \frac{\partial \psi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial y} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial y^2} + F \cdot \exp [\Theta / (1 + \beta \Theta)] (1 - \eta)^n, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial \tau} + \text{Pr} \frac{\partial \psi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \Sigma}{\partial x} - \text{Pr} \frac{\partial \psi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \Sigma}{\partial y} = \text{Pr} \left(\frac{\partial^2 \Sigma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Sigma}{\partial y^2} \right) + \text{Ra}_1 \frac{\partial \Theta}{\partial x} + \text{Ra}_2 \frac{\partial \eta}{\partial x}, \quad (8)$$

$$-\Sigma = \partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial y^2 \quad (9)$$

с граничными и начальными условиями

$$\begin{aligned} y=0, \quad 1: \quad \Sigma &= -\partial^2 \psi / \partial y^2, \quad \Theta = 0, \quad \partial \eta / \partial y = 0; \\ x=0; \quad 1: \quad \Sigma &= -\partial^2 \psi / \partial x^2, \quad \partial \Theta / \partial x = 0, \quad \partial \eta / \partial x = 0; \\ \tau=0: \quad \Sigma &= 0, \quad \eta = \Theta = 0. \end{aligned}$$

Система (6)–(9) получена из системы (1)–(4) путем исключения давления. Функция тока ψ и вихрь Σ введены соотношениями

$$\partial \psi / \partial y = u, \quad \partial \psi / \partial x = -v, \quad \Sigma = \partial v / \partial x - \partial u / \partial y,$$

где u, v — составляющие скорости в проекциях на оси x и y .

Используется метод сеток. Производные по времени заменяются односторонними разностями, производные по координатам — центральными. Коэффициенты $\partial \psi / \partial y, \partial \psi / \partial x$ в уравнениях (6)–(8) и $\exp[\Theta / (1 + \beta \Theta)]$ считаются в предыдущий момент времени, производные $\partial \Theta / \partial x, \partial \eta / \partial x$ в уравнении для вихря Σ — в рассматриваемый момент времени. Источники в уравнениях для η и Θ согласованы: при записи (6), (7) в конечно-разностной форме отношение источников сохраняется постоянным, равным γ . Для глубины превращения записана разностная схема, решение которой удовлетворяет условию $0 < \eta \leq 1$. Порядок счета уравнений соответствует порядку их написания. Для решения разностных уравнений, соответствующих уравнениям параболического типа (6)–(8), применяется вариант метода переменных направлений, аналогичный изложенному в [5].

Граничные условия аппроксимируются с точностью h^2 . При аппроксимации граничных условий для Σ учитывается, что на границе области $\psi = 0, u = \partial \psi / \partial y = 0, v = -\partial \psi / \partial x = 0$. Для решения уравнения (9) применяется вариант метода последовательной верхней релаксации, сохраняющий симметрию ψ относительно прямой $x = 1/2$ (при симметричных начальных возмущениях) [16]. При интенсивных течениях (больших ψ) применяется метод блочной итерации [17]. Точность уравнения (9) контролируется путем вычисления невязки.

Расчеты проводились при $n = 1, \text{Pr} = L = 1, \beta = 0$. Параметры Ra_1, Ra_2 и γ менялись в пределах: $0 < \text{Ra}_1 \leq 2 \cdot 10^5, -5 \cdot 10^7 \leq \text{Ra}_2 \leq 10^7, 0 \leq \gamma \leq 0,1$. Отрицательные значения числа Ra_2 соответствуют образованию в процессе реакции тяжелого продукта. Следует учитывать, что $\text{Ra}_2 \gg \text{Ra}_1$. Действительно, для конкретной химической реакции Ra_1 и Ra_2 связаны соотношением

$$\frac{\text{Ra}_2}{\text{Ra}_1} \approx \frac{\Phi_1}{\Psi} \cdot \frac{E}{RT_0^2}$$

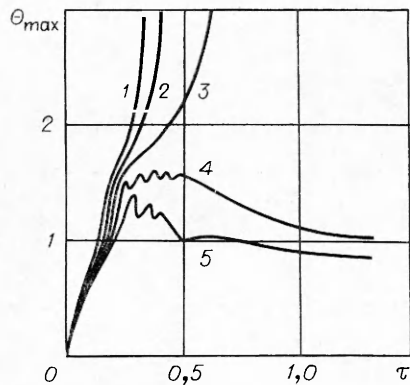


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры Θ_{\max} от τ ; $Ra_1 = 2 \cdot 10^4$; $Ra_2 = 10^7$; $\gamma = 0,01$.
 F : 1 — 6,25, 2 — 6, 3 — 5,75, 4 — 5,5, 5 — 5.

Например, для газов $\varphi_1 \sim (\mu_1 - \mu_2) / \mu_2$ (μ_1 и μ_2 — молекулярные массы исходных веществ и продуктов реакции), $\varphi \sim 1/T_0$, т. е. $Ra_2/Ra_1 \approx \varphi_1/\beta$. Так как $\beta = RT_0/E \ll 1$, то $Ra_2 \gg Ra_1$. Неравенство $Ra_2 > Ra_1$ сохраняется и для жидкостей.

На рис. 2 показана зависимость максимальной по сечению температуры Θ_{\max} от времени при фиксированных значениях Ra_1 , Ra_2 , γ и различных F . Кривая 4 соответствует отсутствию теплового взрыва, кривая 3 — его наличию. На начальных временных участках кривые, соответствующие различным F , практически совпадают и имеют типично взрывной характер. Начиная с момента развития конвекции, ход кривых разогрева существенно меняется. В зависимости от величины параметра F конвекция приводит либо к отсутствию воспламенения, либо к затягиванию момента взрыва. Таким образом, зависимости $\Theta_{\max} = \Theta_{\max}(\tau, F, \gamma, Ra_1, Ra_2)$ позволяют определить критические значения параметра F при фиксированных значениях Ra_1 , Ra_2 , γ .

Характеристики процесса самовоспламенения существенно зависят от гидродинамической картины естественно-конвективных течений. Качественно все модели конвективных течений можно разделить на три типа (рис. 3, а—в).

1. Конвективные течения образуют два противоположно вращающихся симметричных вихря с подъемным течением в центре квадрата. В этом случае максимальные значения функций тока достигаются в верхней части области. В нижней части области реагирующая смесь практически неподвижна. Этому типу течений соответствуют значения Ra_1 и $Ra_2 > 0$, т. е. в случае образования в процессе реакции легких продуктов тепловая и концентрационная конвекции направлены в одну сторону. При течениях этого типа естественная конвекция приводит к перемещению максимума температуры и глубины превращения в верхнюю часть области.

2. При $Ra_1 > 0$ и $Ra_2 < 0$ (противоположно направленные тепловая и концентрационная конвекции) возможно образование двухвихревой структуры с опускным течением в центре ячейки. В этом случае конвекцией охвачена нижняя часть области. Такой характер течения указывает на то, что концентрационная конвекция интенсивнее тепловой. Опускные течения смещают максимальные значения температуры и глубины превращения в нижнюю часть области.

3. Конвекция образует один вихрь с малыми максимальными значениями функций тока. Последнее осуществляется в том случае, когда тепловая и концентрационная конвекции практически нейтрализуют друг друга. Изотермы и линии постоянной глубины превращения не искривлены. Максимальные значения Θ и η достигаются в центре области.

В результате анализа численного счета удалось описать качественную картину процесса единым комплексом R_k , характеризующим интенсивность конвекции

$$R_k = Ra_1 + 2,4 \cdot \gamma^{4/3} \cdot Ra_2. \quad (10)$$

В зависимости от величины комплекса R_k качественная картина процесса самовоспламенения может быть описана следующим образом.

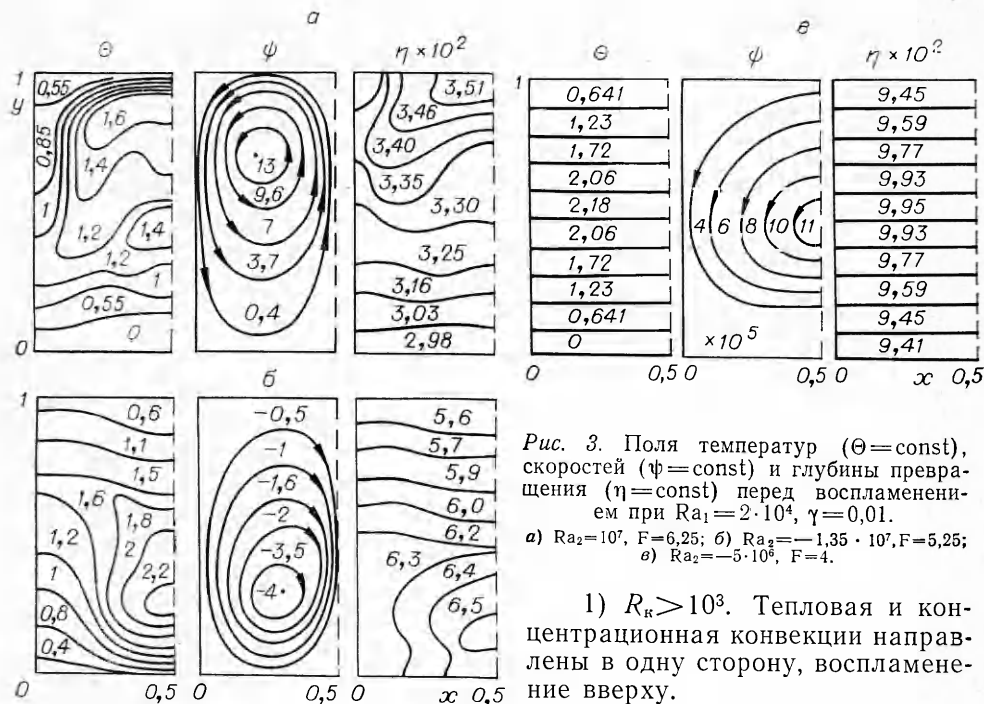


Рис. 3. Поля температур ($\Theta = \text{const}$), скоростей ($\Psi = \text{const}$) и глубины превращения ($\eta = \text{const}$) перед воспламенением при $Ra_1 = 2 \cdot 10^4$, $\gamma = 0,01$.

а) $Ra_2 = 10^7$, $F = 6,25$; б) $Ra_2 = -1,35 \cdot 10^7$, $F = 5,25$; в) $Ra_2 = -5 \cdot 10^6$, $F = 4$.

1) $R_k > 10^3$. Тепловая и концентрационная конвекции направлены в одну сторону, воспламенение сверху.

2) $R_k < -10^3$. Концентрационная конвекция интенсивнее тепловой, воспламенение внизу.

3) $-10^3 < R_k < 10^3$. Конвективное движение практически отсутствует ($Ra_1 \neq 0$, $Ra_2 \neq 0$), воспламенение в центре.

Пользуясь комплексом (10), удалось получить универсальную зависимость критических условий теплового взрыва от параметров Ra_1 , Ra_2 , γ в виде

$$\frac{F_*}{F_0} = 1 + \frac{a_1 \cdot |R'_k|^{4/3}}{b + |R'_k|}, \quad (11)$$

где в соответствии с [8] $F_0 = F_0(\gamma) = 1 + 2,4 \cdot \gamma^{2/3}$, $a_1 = 0,062$, $b = 1,1 \cdot 10^4$. В параметр R'_k в (11) входят числа Ra_1 и Ra_2 , определенные через половину стороны квадрата ($R'_k = R_k/8$). Из (11) следует, что влияние конвекции на критические условия воспламенения определяется абсолютной величиной комплекса R_k . При достаточно интенсивной конвекции ($R_k \gg b$) $F_* \sim |R_k|^{1/3}$. Такая зависимость совпадает с зависимостью коэффициента теплообмена от интенсивности конвекции в замкнутых прослойках при турбулентном режиме течения [9]. Следует подчеркнуть, что формула (11) позволяет рассчитать критические значения параметра Франк-Каменецкого для достаточно широкого круга задач с симметричными граничными условиями. При $Ra_1 \neq 0$, $Ra_2 \neq 0$ ($\gamma \neq 0$) она дает критическое значение F для реакции первого порядка, протекающей в условиях тепловой и концентрационной конвекций. При $Ra_2 \equiv 0$ ($\gamma = 0$) формула (11) позволяет вычислить критическое значение параметра F для реакции нулевого порядка, протекающей в условиях чисто тепловой конвекции. В последнем случае формула (11) совпадает с ранее полученной формулой для расчета критического значения параметра Франк-Каменецкого [5]. При $Ra_1 \equiv 0$, $Ra_2 \equiv 0$ из (11) следует формула для расчета значения F для неподвижных сред [2].

Остановимся на некоторых нестационарных закономерностях процесса. В силу того, что для развития конвекции необходимо определенное время — период индукции [5], осуществляются режимы, при кото-

рых тепловой взрыв происходит раньше, чем конвекция успеет развиться. Определить границу этого режима можно из сравнения периода индукции теплового взрыва и периода индукции конвекции.

Введем некоторое число σ , равное отношению характерного времени конвекции t_c к характерному времени реакции t_i

$$\sigma = t_c / t_i,$$

где $t_c \sim r / \bar{V}$, $\bar{V} \sim \sqrt{g\varphi \cdot (T - T_0) \cdot r} \sim \sqrt{g\varphi \cdot \frac{RT_0^2}{E} \cdot \Theta_{\max} \cdot r}$ — масштаб конвективной скорости; $t_i \sim \left(\frac{Q}{c \cdot \rho} \cdot \frac{E}{RT_0} \cdot k_0 \cdot e^{-E/RT_0} \right)^{-1}$. В выражении для скорости под Θ_{\max} понимается разогрев вещества в центре сосуда при отсутствии конвекции. Учитывая это, получим $\sigma \sim F / [V \sqrt{R_K} \cdot \Theta_{\max}^{1/2}(F)]$, $\sigma \gg 1$ соответствует режиму, при котором конвекция не успевает развиться за период индукции теплового взрыва. При $\sigma \ll 1$ самовоспламенение происходит в условиях развитой конвекции, значение $\sigma = 1$ разделяет эти два режима.

Как было сказано выше, конвекция не только увеличивает критическое значение параметра F , но и задерживает момент взрыва. Период индукции самовоспламенения τ_i зависит при наличии конвекции от R_{K1} , R_{K2} , γ , F . Напомним, что обычно в теории теплового взрыва τ_i выражается через масштаб времени реакции. Обработка результатов счета в виде зависимости $\tau_i = f(\Delta, R_K, \gamma)$ позволила сделать вывод о том, что в исследованном диапазоне изменения R_K период индукции теплового взрыва с точностью $\sim 15\%$ можно рассчитывать по известным формулам для неподвижных сред [8]. Здесь $\Delta = F / F_*(R_K)$ — степень удаления от предела самовоспламенения, τ_i — период индукции теплового взрыва, выраженный через масштаб времени химической реакции t_i ,

$$\tau_i' = \tau_i \cdot F = f(\Delta, \gamma) = 1 + \frac{0,62 \left(1 - \frac{4}{\Delta^2} \sqrt{\gamma} \right)}{(\Delta - 0,95)^{0,9}}. \quad (12)$$

Рассмотрим зависимость периода индукции конвекции τ_c от параметров задачи. Способ определения τ_c ясен из рис. 4, где показана зависимость максимальной функции тока от времени при фиксированном значении F и различных R_K . С точностью $\sim 5\%$ τ_c можно описать следующим выражением

$$\tau_c = c(\gamma) / (F \sqrt{|R_K|}), \quad (13)$$

где $c(\gamma) = 330 [1 - 0,59 \exp(-86,5\gamma)]$ при $0 < \gamma < 0,05$, $F > F_0(\gamma)$. Из (12) и (13) следует

$$\sigma = c(\gamma) f(\Delta, \gamma) / V \sqrt{|R_K|}. \quad (14)$$

Условие $\sigma = 1$ позволяет определить предельную степень удаления Δ_* , а значит и F_{*} , при которых конвекция еще успевает развиться за период индукции теплового взрыва.

Из (14) также следует, что условие $\sigma = 1$ выполняется лишь до определенных предельных значений R_{K*} . Физически это является следствием того, что по мере удаления от предела воспламенения период индукции теплового взрыва стремится к своему значению в адиабатических условиях ($f(\Delta, \gamma) \rightarrow 1$). В то же время τ_c падает с ростом R_K . Легко определить $R_{K*} = 1,089 \cdot 10^5 (1 - 0,59 \exp - 86,5\gamma)^2$.

Различные режимы процесса воспламенения при наличии естественной конвекции можно представить в виде диаграммы, показанной

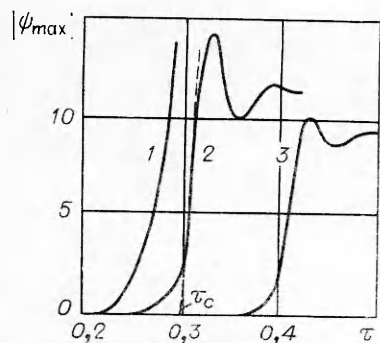


Рис. 4. Зависимость максимальной функции тока от времени при $F=5$.

1 — $R_K=1,43 \cdot 10^4$; 2 — $R_K=4,58 \cdot 10^4$; 3 — $R_K=\pm 5,17 \cdot 10^4$.

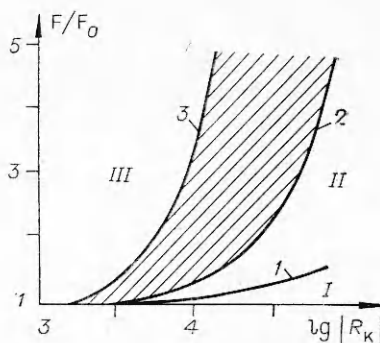


Рис. 5. Различные области протекания процесса.

1 — зависимость $F_*/F_0 = j(R_K)$ по формуле (11); 2, 3 — зависимости F_*/F_0 от $\lg |R_K|$ при $\gamma=0,05$ и $\gamma=0$ соответственно.

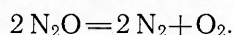
на рис. 5, где видны три области: I — реакция протекает в движущейся жидкости ($|R_K| > 10^3$); теплового взрыва нет; II — развивающаяся конвекция влияет на характеристики воспламенения: есть и тепловой взрыв и конвекция; III — тепловой взрыв есть, конвекции нет. Конвекция не успевает развиться за период индукции теплового взрыва. Границы переходной области для различных γ получены из выражения $f(\Delta_*, \gamma) = \sqrt{|R_K|}/c(\gamma)$.

Используем полученные выше общие закономерности для определения характеристик самовоспламенения некоторых конкретных реагирующих систем. Ранее показано, что качественная картина самовоспламенения зависит от механизма естественной конвекции, т. е. от величины и знака R_K . Из физических соображений очевидно, что влияние концентрационной конвекции на процесс самовоспламенения зависит от количества вещества, прореагировавшего за период индукции теплового взрыва, т. е. от величин параметров γ и β . В работе [10] определены предельные значения γ_* и β_* , при которых понятие критических условий еще не теряет своего смысла. Для реакции первого порядка $\gamma_* = 0,085-0,07$, $\beta_* = 0 \div 0,03$. Используя в выражении (10) эти значения γ_* и β_* , получим условие, при котором концентрационная конвекция интенсивнее тепловой:

$$\gamma \cdot |\varphi_1| > \beta \quad (\text{при } \text{Pr} = L = 1). \quad (15)$$

Самовоспламенение углеводородов. Анализ условий высокотемпературного воспламенения метана, этана, пентана, циклогексана [11] при достаточно высоких давлениях ($p > 1$ атм) показал, что для этих углеводородов комплекс R_K всегда положителен. Причем влиянием концентрационной конвекции даже на концентрационных пределах воспламенения можно практически пренебречь. Таким образом, на процесс самовоспламенения углеводородов может влиять лишь тепловая конвекция [5].

Реакция распада. В качестве примера рассмотрим хорошо изученную реакцию распада закиси азота [12]



Для этой реакции $\varphi_1 > 0$ и $R_K > 0$. Используя известные кинетические данные [2] ($Q=19,5$ ккал/моль, $E=53$ ккал/моль; $T_0=792$ К $c_p=11,56$ кал/(моль·град)), легко получить, что интенсивность концентрационной конвекции составляет $\sim 25\%$ от тепловой. При разбавлении

исходного вещества 50% (по объему) азота (что соответствует $\gamma = \gamma_*$) вклад концентрационной конвекции увеличивается до 80%.

Реакция димеризации. Для этого типа реакции $\varphi_1 < 0$ ($\varphi_1 \approx -0,5$). Несмотря на то, что эти реакции обычно описываются кинетикой реакций второго порядка, можно ожидать, что выражение (11) изменится несущественно (главным образом, это скажется на значении F_0). Рассмотрим реакцию димеризации ацетилена [13]. Кинетика этой реакции перед взрывом описывается выражением

$$\frac{d}{dt} C_2H_2 = -k (C_2H_2)^2 \quad \left(k = 4,1 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-29000}{RT}\right) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) \right).$$

То, что реакция на самом деле цепная, сказывается только на начальной стадии периода индукции, связанной с накоплением радикалов [14]. Тепловой эффект димеризации зависит от структуры димера: для винилацетилена $Q = 35,6$ ккал/моль, для бутатриена $Q = 54$ ккал/моль, для димер циклической структуры $Q = 71 \div 73$ ккал/моль. Например, для винилацетилена при $T_0 = 740$ К и $r = 4$ см получается $R_k = 785$ ($Ra_1 = 3 \cdot 10^3$, $Ra_2 = 1,7 \cdot 10^5$). В этом случае конвекция практически не возникает. Без учета концентрационной конвекции тепловая конвекция должна была бы развиться и повлиять на критические условия теплового взрыва. При 50%-ном разбавлении азотом ($R_k = -6,2 \cdot 10^3$) условия самовоспламенения будут определяться концентрационной конвекцией.

Еще одним примером, для которого определяющую роль в процессе самовоспламенения играет концентрационная конвекция, является реакция димеризации изопрена. Расчеты, проведенные для условий, близких к практическим ($T = 530$ К; $r = 20$ см), показывают, что в этом случае $R_k \approx -5 \cdot 10^6$. Константы реакции при расчетах брались из [15].

Таким образом, проведенные расчеты позволяют рассчитывать основные характеристики теплового взрыва. При протекании реакции в достаточно больших объемах и при высоких давлениях естественная конвекция может привести к увеличению критического значения параметра Франк-Каменецкого в несколько раз.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность С. И. Худяеву, А. И. Вольперту, А. Г. Мержанову за ценные советы и обсуждение результатов.

Поступила в редакцию
15/VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
3. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Успех. хим., 1966, 35, 4.
4. А. Г. Мержанов, Э. А. Штессель. ФГВ, 1971, 7, 1.
5. Э. А. Штессель, К. В. Прибыткова, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 2.
6. У. И. Гольдшлегер, Э. А. Штессель.— В сб.: Горение гетерогенных и газовых систем. Черноголовка, ОИХФ, 1977.
7. Г. З. Гершуни, Е. М. Жуховицкий. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М., «Наука», 1972.
8. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская и др. ПМТФ, 1964, 3.
9. Г. Гребер, С. Эрк, У. Григуль. Основы учения о теплообмене. М., ИЛ, 1958.
10. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, 180, 3.
11. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960.
12. Я. Б. Зельдович, В. Н. Яковлев. Докл. АН СССР, 1938, 19, 699.
13. Э. А. Блюмберг, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1945, 20, 1301.

14. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
15. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газовых реакций. Справочник. М., «Наука», 1971.
16. К. В. Прибыткова, С. И. Худяев, Э. А. Штессель.— В сб.: Тепломассообмен-V. Материалы V Всесоюзной конференции по тепломассообмену. Т. 2. Минск, ИТМО АН БССР, 1976.
17. В. К. Саульев. Интегрирование уравнений параболического типа методом сеток. М., Физматгиз, 1960.

К ВОПРОСУ О ГЕТЕРОГЕННОМ ЗАЖИГАНИИ ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАДИАЦИОННО-КОНВЕКТИВНОМ ТЕПЛООБМЕНЕ

Г. Н. Исаков
(Томск)

В работах [1, 2] в рамках простейших нестационарных моделей рассмотрено гетерогенное воспламенение реакционноспособных твердых тел (в том числе и полимерных материалов [2]) при обтекании их потоком нагретого газообразного окислителя. Качественный анализ полученных решений позволил выявить основные режимы гетерогенного воспламенения и провести сравнение с некоторыми экспериментальными данными [2]. В частности, при исследовании полиметилметакрилата (ПММА) выявлен нормальный режим гетерогенного воспламенения, который в соответствии с терминологией [1, 3] будем в дальнейшем называть гетерогенным зажиганием.

Однако, несмотря на явные достоинства указанных математических моделей, позволивших получить ясную физическую картину изучаемого явления, они не учитывают перенос тепла излучением внутри полупрозрачного твердого реагента. Это может, не изменяя качественной стороны явления зажигания, повлиять на его количественные характеристики. Влияние полупрозрачности реагента на зажигание с помощью светового потока изучено теоретически и экспериментально в работах [4—6].

В данной работе предпринята попытка учесть перенос тепла излучением внутри полупрозрачного материала при зажигании его в условиях радиационно-конвективного теплообмена. При нахождении приближенного аналитического решения предполагалось, что процесс зажигания носит стадийный характер [1, 4, 7], т. е. сначала полупрозрачный материал прогревается как инертное вещество, а затем, при достижении определенной температуры $T_{п}$, на поверхности протекает интенсивная гетерогенная химическая реакция.

Методика эксперимента

Для проведения экспериментов по зажиганию полупрозрачных материалов в потоке газообразного окислителя используется установка, описанная в [2, 3]: Лучистый тепловой поток $Q_{лв}$, падающий на поверхность исследуемого образца с температурой T_w , определяется законом Стефана — Больцмана [8, 9]. Входящая в этот закон эффективная функция ($A_{эфф}$) радиационных параметров среды и излучающих поверхностей для случаев, когда критерий Бугера $Bi = \alpha' L \rightarrow 0$ (α' — эффективный коэффициент поглощения среды, L — расстояние между излу-