НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

№ 1 1965

С. И. Худяев
(Москва)

ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА САМОУСКОРЯЮЩИХСЯ РЕАКЦИИ

На основе квазистационарной теории [1—2] вычислены основные характеристики теплового взрыва самоускоряющихся реакций, рассмотрена система уравнений теплового взрыва в приближении Н. Н. Семенова (отсутствие распределения температуры в реакционном объеме), что в задачах с ньютоновским теплообменом в определенном смысле [3] отвечает случаю малых значений критерия Био (B). Однако, несмотря на простоту этой системы уравнений, временные характеристики теплового взрыва (период индукции над пределом самовоспламенения и время достижения максимальной температуры под этим пределом) получаются в неэлементарных квадратурах, что затрудняет их практическое использование.

В настоящей работе в рамках квазистационарной теории рассматривается случай больших значений B и для цилиндрической области даются аналитические формулы, выражающие зависимость указанных характеристик от существенных параметров задачи и обеспечивающие достаточно хорошую точность.

В работе обсуждается также характер зависимости от других параметров. Отмечается, в частности, что формулы, полученные для цилиндрической области при $B=\infty$, применимы для любой геометрии области при любом B.

Нестационарная краевая задача первого рода ($B=\infty$) для цилиндрической области в безразмерных величинах записывается в следующем виде:

$$\gamma \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} \cdot \varphi(\eta) + \frac{1}{\delta}\frac{1}{x}\frac{\partial}{\partial x}\left(x\frac{\partial \theta}{\partial x}\right), \qquad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} \varphi(\eta), \qquad (2)$$

$$\theta(x, 0) = \eta(x, 0) = 0; \quad \theta(1, \tau) = 0; \quad \frac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial x} = 0. \qquad (3)$$

Здесь θ — разогрев, η — глубина превращения. Функция $\varphi(\eta)$ характеризует кинетику химической реакции. Для самоускоряющихся реакций

$$\varphi(\eta) = (\eta_0+\eta)(1-\eta) \qquad (4)$$

β, γ, δ, η_0 — параметры; x — безразмерный переменный радиус, $0 \leqslant x \leqslant 1$; τ — безразмерное время.

Относительно связи этих величин с размерными см. [2—4].

Для задачи о тепловом взрыве характерна малость параметров β и γ. Этим оправдываются следующие допущения:

1. $e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} \approx e^{\theta}$ (см. [4]);

2. $\gamma \dfrac{\partial \theta}{\partial \tau} \approx 0$ (см. [1, 2]).

Первое допущение обычно делается в стационарных задачах, где $\theta < \theta_m$ (θ_m — максимальный предвзрывной разогрев). В настоящей работе при вычислении временных характеристик в рамках квазистационарной теории не применялись разогревы выше θ_m, поэтому допущение 1 остается в силе.

Второе допущение при малых η_0 оправдано в достаточно большом диапазоне изменения параметра δ даже над пределом самовоспламенения.

Система (1)—(3) примет следующий вид:

$$\frac{1}{x}\frac{\partial}{\partial x}\left(x\frac{\partial \theta}{\partial x}\right) + \delta\varphi(\eta)e^{\theta} = 0; \quad \theta(1, \tau) = 0; \quad \frac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial x} = 0, \tag{5}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = e^{\theta}\varphi(\eta); \quad \eta(x, 0) = 0. \tag{6}$$

Задача состоит в определении момента τ, когда либо $\dfrac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial \tau} = 0$, либо $\theta(0, \tau) = \theta_m$. Первое равенство наступает при $\delta \leqslant \delta_0$, где δ_0 — предел самовоспламенения, второе — при $\delta > \delta_0$. Ясно, что τ является функцией параметров δ и η_0.

Можно показать, что $\tau = \tau(\delta, \eta_0)$ на самом деле не зависит от размера области, входящего в определение параметра δ [4], поэтому $\tau(\delta, \eta_0)$ лучше представлять в виде

$$\tau = \tau(\Delta, \eta_0),$$

где $\Delta = \dfrac{\delta}{\delta_0}$, а δ_0 — предел самовоспламенения [3].

Введение параметра Δ оказывается удобным и в случае произвольной области при любом B.

Система (5)—(6) решается приближенно, где в уравнении (5) $\eta = \eta(0, \tau)$. Тогда вместо (5) возникает задача Д. А. Франк-Каменецкого [4]

$$\frac{1}{x}\frac{\partial}{\partial x}\left(x\frac{\partial \theta}{\partial x}\right) + \lambda e^{\theta} = 0; \quad \theta(1) = 0; \quad \frac{\partial \theta(0)}{\partial x} = 0, \tag{7}$$

где $\lambda = \delta\varphi(\eta(0, \tau))$, которая решается независимо от (6) и дает решение $\theta(x, \lambda)$, зависящее от $\eta(0, \tau)$ как от параметра. Устойчивым, согласно [5], решением задачи (7) является

$$\theta(x, \lambda) = -2\ln\frac{1}{2}\left[1 + \sqrt{1 - \frac{\lambda}{2}} + \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\lambda}{2}}\right)x^2\right]. \tag{8}$$

Таким образом, делается еще одно допущение.

3. Решение системы (5)—(6) близко к решению (6)—(7).

Это допущение не вызывает сомнения в случае краевой задачи третьего рода с малым B. Для задачи (5)—(6) оно, безусловно, оправдано при малых δ, когда процесс почти изотермический. Однако такое допущение не приводит к ошибкам в большом диапазоне изменения δ даже над пределом самовоспламенения.

Грубо это можно объяснить тем, что процесс в основном определяется областью вблизи максимальной температуры, где $\eta(x, \tau) \approx \approx \eta(0, \tau)$. Заметное отклонение $\eta(x, \tau)$ от $\eta(0, \tau)$ при x, близких к 1, что соответствует заметному изменению функции источника в уравнении (5), к ошибкам не приводит, так как все тепло из этой области уносится через границу.

Ниже дается оценка погрешности допущения 3.

Решение (8) имеет смысл при $\lambda \leqslant 2$, так что при $\delta \leqslant \frac{2}{\max \varphi(\eta)}$ θ определено при любом η, $0 \leqslant \eta \leqslant 1$, т. е. при любом τ, и достигает своего максимума в точке $\varphi(\eta)$ или, согласно (4), при

$$\eta = \eta_1 = \frac{1 - \eta_0}{2}. \tag{9}$$

При $\delta > \frac{2}{\max \varphi(\eta)}$ решение θ определено не при всех η, а лишь при $\eta \leqslant \eta_2$, где

$$\eta_2 = \frac{1 - \eta_0 - \sqrt{(1 - \eta_0)^2 - 4\left(\frac{2}{\delta} - \eta_0\right)}}{2} \tag{10}$$

и определяется как меньший корень уравнения $\varphi(\eta) = \frac{2}{\delta}$. Правда, в режиме остывания при $\eta \geqslant \eta_3$, где η_3 — больший корень этого уравнения, снова появляется решение θ по формуле (8). Это решение в настоящей работе не рассматривается.

Очевидно, нужно считать, что при $\delta > \frac{2}{\max \varphi(\eta)}$ происходит тепловой взрыв, а

$$\delta_0 = \frac{2}{\max \varphi(\eta)} = \frac{2 \cdot 4}{(1 + \eta_0)^2} \tag{11}$$

есть критическое условие воспламенения. В общем случае в формуле (11) вместо двойки надо поставить критическое условие соответствующей задачи Д. А. Франк-Каменецкого.

Вводя параметр $\Delta = \frac{\delta}{\delta_0}$ и беря θ при $x=0$ из (8)—(11), получим:

$$\theta = -2 \ln \frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{4\Delta\varphi(\eta)}{(1 + \eta_0)^2}}\right);$$

$$\eta_1 = \frac{1 - \eta_0}{2};$$

$$\eta_2 = \frac{1}{2}\left(1 - \eta_0 - (1 + \eta_0)\sqrt{\frac{\Delta - 1}{\Delta}}\right) \quad (\Delta > 1). \tag{12}$$

Формула (12) определяет максимальную глубину предвзрывного разложения. В предположениях 1—3 она не зависит ни от формы области, ни от B. Поэтому формула (12), естественно, совпадает с соответствующей формулой из работ [1—2].

Для функции $\tau(\Delta, \eta_0)$ из уравнения (6) получим выражение:

$$\tau(\Delta, \eta_0) = \frac{1}{4} \int\limits_0^{\eta(\Delta, \eta_0)} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4\Delta\varphi(\eta)}{(1+\eta_0)^2}}\right)^2 \frac{d\eta}{\varphi(\eta)}, \qquad (13)$$

где
$$\eta(\Delta, \eta_0) = \begin{cases} \eta_1 & \text{при} \quad \Delta \leqslant 1, \\ \eta_2 & \text{при} \quad \Delta > 1. \end{cases}$$

Интеграл (13) выражается через элементарные функции. Опуская выкладки, приведем окончательный результат.

Предположим, что

$$\tau_1 = \tau_1(\Delta) = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad \Delta \leqslant 1 \\ 2\left(\Delta - \sqrt{\Delta(\Delta-1)}\right) - 1) & \text{при} \quad \Delta > 1, \end{cases}$$

$$\tau_2 = \tau_2(\Delta, \eta_0) = \sqrt{(1+\eta_0)^2 - 4\Delta\eta_0},$$

$$\tau_3 = \tau_3(\Delta, \eta_0) = (1+\eta_0)^2 - 2(\Delta+1)\eta_0;$$

$$\tau_4 = \tau_4(\Delta) = \frac{1}{2} \left| \sqrt{\Delta} - 1 \right| \ln \left| \Delta - 1 \right|, \quad \tau_4(1) = \lim_{\Delta \to 1} \tau_4(\Delta) = 0,$$

тогда

$$\tau(\Delta, \eta_0) = \frac{1}{1+\eta_0} \left\{ \ln \frac{\sqrt{\tau_1}}{\eta_0} + \frac{1}{2} \ln \frac{(1-\eta_0)\tau_2 + \tau_3}{2} + \tau_4 - \right.$$

$$\left. - \sqrt{\Delta} \ln \frac{\sqrt{\Delta}(1-\eta_0) + \tau_2}{1+\eta_0} - \Delta \left(\frac{1}{1+\eta_0} - \frac{1}{1+\tau_1} \right) \right\}. \qquad (14)$$

Особенно простое выражение получается для критического периода индукции $\tau_0(\eta_0) = \tau(1, \eta_0)$:

$$\tau_0(\eta_0) = \frac{1}{1+\eta_0} \left(\ln \frac{1+\eta_0}{2\eta_0} - \frac{1-\eta_0}{2(1+\eta_0)} \right). \qquad (15)$$

Как и в [1, 2], $\tau(\Delta, \eta_0) \to \frac{1}{1+\eta_0} \ln \frac{1}{\eta_0}$ при $\Delta \to 0$ и формула (14) теряет смысл при $\Delta > \frac{1}{4\eta_0}(1+\eta_0)^2$, когда квазистационарное приближение становится невозможным, задача (5) становится неразрешимой уже при $\tau = 0$.

Таким образом, получены приближенные (допущения 1—3) аналитические формулы для основных характеристик нестационарной задачи о тепловом взрыве.

Считая вопрос о несущественности параметров β и γ (допущения 1, 2) достаточно обоснованным [2, 4], ограничимся оценкой погрешности допущения 3, покажем также применимость формул (14), (15) при любом B. Прежде всего заметим, что для определения основных характеристик существенным является лишь участок возрастания $\varphi(\eta)$. Учитывая это, а также результаты [5], даже для общей задачи — в произвольной области и при любом B — нетрудно показать, что каждое из трех допущений приводит к увеличению θ и η и, следовательно, к уменьшению временных характеристик.

Таким образом, формула (14) дает приближение снизу к истинной зависимости.

Более сложным является вопрос о характере зависимости от B и от геометрии области. Однако, для областей простейших форм [3] можно утверждать, что $\tau(\Delta, \eta_0, B)$ является убывающей функцией B, и, следовательно, для цилиндрической области в предположении 1, 2 имеем

$$\tau(\Delta, \eta_0) \leqslant \tau(\Delta, \eta_0, \infty) < \tau(\Delta, \eta_0, 0) \equiv \bar{\tau}(\Delta, \eta_0).$$

Отклонение $\tau(\Delta, \eta_0)$ (14) от $\bar{\tau}(\Delta, \eta_0)$ обусловлено, во-первых, зависимостью от B, во-вторых, погрешностью допущения 3, так что последняя меньше, чем это отклонение. Сравним эти функции. $\bar{\tau}(\Delta, \eta_0)$ получена в работах [1, 2]:

$$\bar{\tau}(\Delta, \eta_0) = \frac{1}{1+\eta_9} \int\limits_{x_0}^{x_1} \frac{(1 - x\Delta)\, e^{-x\Delta}\, dx}{x\sqrt{1 - xe^{1 - x\Delta}}}, \qquad (16)$$

где x_0 определяется как меньший корень уравнения

$$x_0\, e^{1 - x_0 \Delta} = \frac{4\eta_0}{(1+\eta_0)^2};$$

$x_1 = 1$ при $\Delta \geqslant 1$, а при $\Delta < 1$ x_1 определяется как меньший корень уравнения

$$x_1 e^{1 - x_1 \Delta} = 1.$$

Таблица 1, в которой помещены значения $\tau_0(\eta_0)$ (15) и $\bar{\tau}_0(\eta_0) = \bar{\tau}(1, \eta_0)$ при различных значениях (η_0), показывает, что отклонение небольшое и уменьшается с уменьшением (η_0).

Таблица 1

	η_0					
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
τ_0	1,17	3,40	5,70	8,01	10,32	12,61
$\bar{\tau}_0$	1,36	3,64	5,93	8,25	10,56	12,86

Из табл. 2, где $\eta_0 = 0{,}01$ приведены значения $\tau(\Delta, \eta_0)$ и $\bar{\tau}(\Delta, \eta_0)$ при различных значениях Δ, видно, что отклонение растет с увеличением Δ и достигает 10% при $\Delta = 8$. Эти таблицы показывают, что, во-первых, зависимость от B слабая, во-вторых, погрешность допущения 3 мала и что формулы (14) и (15) применимы при любом B. Надо только знать соответствующее значение δ_0.

Правильность допущения Н. Н. Семенова [3] показывает, что зависимость от B слаба для любой области. Следовательно, формула (16),

Таблица 2

	Δ										
	0,5	0,7	0,9	1	1,1	1,3	1,5	2	3	5	8
τ	4,05	3,81	3,57	3,40	3,13	2,80	2,58	2,21	1,74	1,22	0,78
$\bar{\tau}$	4,17	3,99	3,78	3,64	3,28	2,95	2,73	2,34	1,86	1,32	0,87

которая не связана с конкретной формой области, а значит, и формулы (14), (15) применимы для любой области.

В заключение автор выражает глубокую благодарность А. Г. Мержанову за ряд ценных замечаний, а также В. Х. Изаксону, выполнившему необходимые расчеты по формуле (16).

Поступила в редакцию
2/XI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий,* Докл. АН СССР, 1958, **120**, 5, 1068.
2. *А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий.* Ж. физ. хим., 1960, **XXXIV**, 10, 2235.
3. *В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев.* ПМТФ, 1964, 3, 118.
4. *Д. А. Франк-Каменецкий.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.— Л., 1947.
5. *С. И. Худяев.* Докл. АН СССР, 1964, **154**, 4, 787.