

О ТЕПЛОМ САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ ЗАРАНЕЕ НЕ ПЕРЕМЕШАННЫХ ГАЗОВ

Ш. Ш. Максютов, Б. В. Новожилов, С. А. Цыганов

(Москва)

Теория теплового взрыва для гомогенных систем разработана в работах [1, 2]. Исследования процессов теплового самовоспламенения систем с заранее не перемешанными компонентами ввиду сложности явления развивались лишь в последнее время [3—7]. Опубликованы расчеты процесса теплового самовоспламенения ряда конкретных систем, воспламеняющихся при диффузионном перемешивании (угольная пыль — воздух, водород — кислород, жидкое или пористое горючее — газ). В [8] рассматривалась задача о гетерогенном воспламенении, происходящем при соприкосновении двух неперемешиваемых реагентов, реакция между которыми идет в плоскости контакта. Необходимо выделить два типа систем: перемешиваемых и неперемешиваемых, процессы самовоспламенения в которых происходят существенно различно.

В работах [9, 10] приведены аналитические методы оценок решений уравнений диффузии и теплопроводности при наличии химической реакции в замкнутой области для систем, в которых возможен тепловой взрыв.

В настоящей работе исследуется процесс самовоспламенения предварительно не перемешанных газов A_1 и A_2 , которые могут вступать в необратимую химическую реакцию $A_1 + A_2 \rightarrow A_3 + A_4$.

Рассмотрим постановку задачи в плоском случае. Пусть в начальный момент реагенты A_1 и A_2 занимают соответственно два полупространства ($x = 0$ — плоскость раздела). Уравнения, описывающие процессы диффузии, теплопроводности и химической реакции при аррениусовской кинетике имеют вид

$$\rho \frac{\partial a_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \rho D_i \frac{\partial a_i}{\partial x} - k \rho^2 a_1 a_2 \exp(-E/RT) \quad (i = 1, 2), \quad (1)$$

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} + Q k \rho^2 a_1 a_2 \exp(-E/RT). \quad (2)$$

Здесь ρ — молярная плотность; a_1 и a_2 — мольные доли компонентов в смеси; k — предэкспонент константы химической реакции; Q — теплота реакции на моль одного из веществ; E — энергия активации; T — температура; c_p — молярная теплоемкость; D и λ — коэффициенты диффузии и теплопроводности; x — координата; t — время.

Система (1), (2) должна решаться при следующих начальных и граничных условиях:

$$\begin{aligned} x < 0: a_1(x, 0) = 1, a_2(x, 0) = 0, T = T_0; \\ x > 0: a_1(x, 0) = 0, a_2(x, 0) = 1, T = T_0; \\ x \rightarrow \pm\infty: \partial a_1 / \partial x - \partial a_2 / \partial x = \partial T / \partial x = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Конвекцией и сжимаемостью вещества пренебрегается, так как в течение предвзрывного разогрева изменение температуры, а следовательно, и объема невелико.

Приближенный метод. Период индукции теплового взрыва такой системы можно определить приближенно. Будем считать, что при начальной температуре T_0 реакция идет медленно, а самоускорение реакции ярко выражено ($E/RT_0 \gg 1$). Процесс воспламенения начинается со взаимного диффузионного перемешивания компонентов A_1 и A_2 . При этом ширина зоны, где происходит химическая реакция, возрастает со временем по закону $\sim \sqrt{Dt}$.

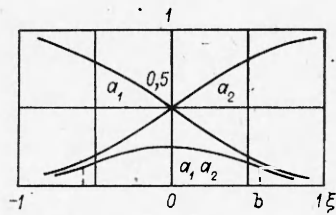


Рис. 1. Распределение концентраций в решении диффузионной задачи.

В некоторый момент, (назовем его t_{Φ} — время физической индукции) ширина зоны достигает критического значения, при котором теплоотвод из нее будет меньше теплоприхода за счет химической реакции. Это позволяет рассчитать процесс воспламенения в два этапа: в течение диффузионного перемешивания пренебрегается расходом реагентов в химической реакции, а на этапе теплового саморазогрева — теплоотводом из зоны реакции. Наибольшее самоускорение будет наблюдаться в точке с максимальным значением произведения $a_1 a_2$. Время адиабатического саморазогрева обозначим t_x (время химической индукции теплового взрыва).

Пусть компоненты A_1 и A_2 имеют одинаковые коэффициенты теплопроводности, диффузии и теплоемкости. Так как $(a_1 a_2)_{\max} = 1/4$ при $x = 0$, за полуширину зоны реакции примем значение координаты, при котором $a_1 a_2 = 1/2 \cdot (a_1 a_2)_{\max} = 1/8$. Обозначим это значение через b (рис. 1). Решение диффузионной задачи при пренебрежении химической реакции имеет вид (см. рис. 1)

$$a_1(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{x/\sqrt{4Dt}}^{+\infty} e^{-y^2} dy, \quad a_2(x, t) = 1 - a_1(x, t). \quad (4)$$

Из (4) следует, что

$$b = 1,5\sqrt{Dt_{\Phi}}, \quad t_{\Phi} = 0,45b^2D^{-1}. \quad (5)$$

Будем считать, что критическая полуширина слоя достигается, как только выполняется критерий Франк-Каменецкого [2]

$$\frac{b^2 E Q k \rho^2 (a_1 a_2)_{\max} \exp(-E/RT_0)}{\lambda RT_0^2} = \delta. \quad (6)$$

Для плоского слоя $\delta = 0,88$. Соответственно из (5), (6) время физической индукции

$$t_{\Phi} = \frac{0,398 \lambda RT_0^2 \exp(E/RT_0)}{E Q k \rho^2 D (a_1 a_2)_{\max}}. \quad (7)$$

Время химической индукции t_x можно получить, пренебрегая теплоотводом из зоны химической реакции после того, как создан слой критической толщины. Для адиабатического саморазогрева при $a_1 a_2 = 1/4$ имеем

$$t_x = \frac{4c_p RT_0^2 \exp(E/RT_0)}{E Q k \rho}. \quad (8)$$

Поскольку в задаче имеются характерные величины размерности длины b и времени $b^2 D^{-1}$, можно ввести безразмерные переменные и параметры

$$\xi = \frac{2x}{b}, \quad \tau = \frac{4Dt}{b^2}, \quad \alpha = \frac{Q}{c_p T_0}, \quad \beta = \frac{E}{RT_0}, \quad \Theta = \frac{T}{T_0}, \quad \varphi = \frac{\delta}{\alpha\beta}. \quad (9)$$

Здесь Θ — безразмерная температура. В безразмерных переменных (9) исходная система (1), (2) имеет вид (число Льюиса — Семенова равно единице)

$$\frac{\partial a_i}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 a_i}{\partial \xi^2} - \varphi a_1 a_2 \exp[\beta(\Theta - 1)/\Theta] \quad (i = 1, 2), \quad (10)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + \alpha \varphi a_1 a_2 \exp[\beta(\Theta - 1)/\Theta]. \quad (11)$$

Из (6)–(9) следует, что безразмерные времена индукции $\tau_\phi = 4Dt_\phi/b^2 = 1,8$, $\tau_x = 1/\delta(a_1a_2)_{\max} = 4,6$. Отсюда полное время индукции теплового взрыва $\tau_x = \tau_\phi + \tau_x = 6,4$. Отметим, что большую долю времени индукции составляет время саморазогрева смеси, т. е. перемешанные газы с рассматриваемой кинетикой химической реакции воспламеняются за времена того же порядка, что и перемешанные.

Численный метод. Уравнения (10), (11) решались с помощью явной разностной схемы второго порядка точности. Использовалась равномерная сетка по координате. При вычислениях в областях больших градиентов концентраций возникали малые колебания, которые имели тем большую амплитуду, чем меньше число значащих цифр в вычислениях. Увеличением точности вычислений проверено, что малые колебания не оказывают существенного влияния на значения вычисляемых величин. При $\beta > 20$ расчеты доводились до момента активного самоускорения реакции. Поскольку использовалась равномерная сетка, дальнейшие вычисления не имели смысла.

В численном счете получены следующие интегральные характеристики: W — скорость тепловыделения, q — полное тепловыделение, A — количество вещества a_1 , находящегося в полупространстве $x > 0$. Они выражаются следующим образом:

$$W = \int_0^{+\infty} \alpha f a_1 a_2 \exp\left[\frac{\beta(\theta-1)}{\epsilon}\right] d\xi, \quad q = \int_0^{\tau} W d\tau, \quad A = \int_0^{+\infty} a_1 d\xi.$$

Эти величины изображены на рис. 2, откуда видно, что функция W имеет резкий максимум; по максимуму скорости тепловыделения определялось τ_x .

Как видно из рис. 3, a наибольшее влияние на характер процесса оказывает величина β . При значениях $\beta \leq 10$ воспламенение имеет вырожденный характер. Безразмерная теплота реакции α слабо влияет на характер процесса в диапазоне $7 < \alpha < 16$ (см. рис. 3, б).

Данные о величинах τ_x при разных α и β изображены на рис. 4. В приближенном методе получено, что $\tau_x = 6,4$ при $\beta \gg 1$ вне зависимости от α . Численный счет дает $\tau_x = 7,16$ при $\beta = 40$, $\alpha = 6$, т. е. приближенный расчет имеет точность 15%.

Следует отметить, что воспламенение происходит в узкой области, затем фронт горения распространяется по обе стороны от плоскости воспламенения (рис. 5). По мере удаления от плоскости воспламенения фронт проходит области, все более и более бедные одним из компонентов, и скорость горения падает. При $\beta \leq 10$ ярко выраженного фронта не наблюдалось (ширина фронта становится сравнимой с шириной слоя перемешанной смеси).

Сферический случай. Процесс самовоспламенения сферических объемов газа A_1 , помещенных в газ A_2 , отличается наличием нижнего предела воспламенения по начальному радиусу облака R . Пусть d — толщина объема перемешанного газа. Вначале это шаровой слой, затем — шар, радиус которого растет со временем. Параметр Франк-Каменецкого для такого слоя можно записать в виде

$$\delta = \frac{d^2 E Q k \rho^2 (a_1 a_2)_{\max} \exp(-E/RT_0)}{\lambda R T_0^2}.$$

Для $d \ll R$ концентрации в центре слоя $a_1 = a_2 = 0,5$ и δ растет вместе с d . Для $d \gg R$ $a_2 \approx 1$, а концентрация $a_1 \approx (R/d)^3$, следовательно, δ убывает с ростом d . Это значит, что в какой-то момент δ имеет максимум. Наличие предела воспламенения следует связать с существованием критического значения $\delta_{кр}$ такого, что если по ходу процесса $\delta < \delta_{кр}$, то воспламенение отсутствует. Такого рода критические явления описаны в [3].

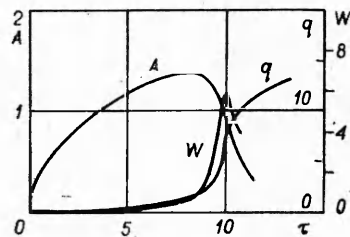


Рис. 2. Характеристика процесса при $\alpha = 7$, $\beta = 10$.

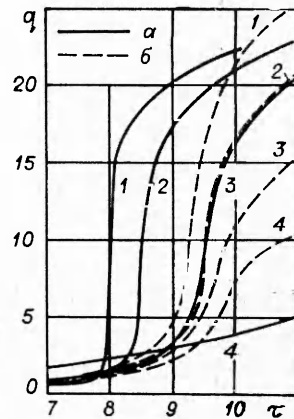


Рис. 3. Тепловыделение q при $\alpha = 13$ и $\beta = 16$ (1), 13 (2), 10 (3) и 4 (4) (а) и при $\beta = 10$ и $\alpha = 16$ (1), 13 (2), 10 (3) и 7 (4) (б).

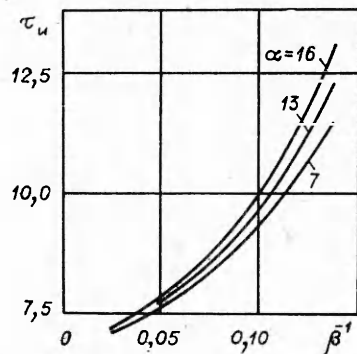


Рис. 4. Зависимость τ_m от β при разных α .

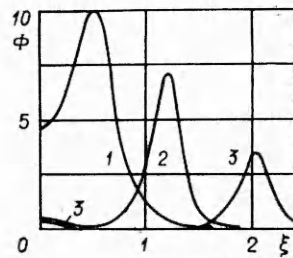


Рис. 5. Скорость химической реакции Φ при $\tau = 8,26$ (1), 8,32 (2) и 8,44 (3), $\beta = 16$, $\alpha = 6$, $\tau_m = 8,22$.

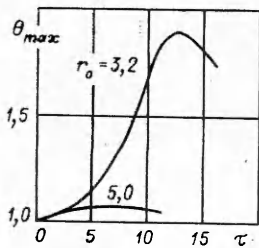


Рис. 6. Зависимость максимальной температуры от времени ($\alpha = 6$, $\beta = 10$).

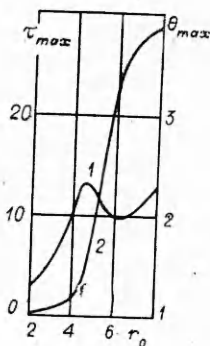


Рис. 7. Характеристики процесса в зависимости от начального радиуса. 1 — время достижения θ_{max} ; 2 — θ_{max} .

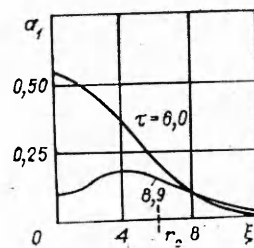


Рис. 8. Пространственное распределение концентраций a_1 ($\alpha = 6$, $\beta = 10$, $\tau_m = 9,2$).

Процесс самовоспламенения исследовался численно по разностной схеме. Типичные кривые максимальной температуры $\Theta_1(\tau) = \max_{\xi} \Theta(\xi, \tau)$ при различных значениях безразмерного начального радиуса $r_0 = 2R/b$ изображены на рис. 6. Они соответствуют двум типам процесса — взрывному и низкотемпературному, между которыми расположены промежуточные режимы. Переход от взрывного режима к низкотемпературному сопровождается увеличением τ_{\max} достижения максимальной температуры $\Theta_{\max} = \max_{\tau} \Theta_1$. Как видно из рис. 7, кривая $\tau_{\max}(r_0)$ имеет отчетливый максимум при некотором значении r_0 , которое можно считать нижним пределом воспламенения по радиусу. При небольших надкритических значениях r_0 воспламенение происходит в центре шара (рис. 8). После этого по перемешанной смеси распространяется сферический фронт горения.

Поступила в редакцию 15/IV 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. ЖРФХО, 1928, 60, 3.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
3. В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов и др.— В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
4. P. Wolanski. Prace naukowe Politechniki warszawskiej Mechanika, 1978, 55.
5. P. Wolanski, S. Wojcicki. Fifteenth Symp. (International) on Comb. Pittsburg, The Combustion Institute, 1975.
6. C. E. Hermance, R. Chinnar, M. Summerfield. AIAA J., 1965, 3, 1584.
7. В. И. Розенбанд, Т. М. Мартемьянова. ФГВ, 1978, 14, 3.
8. А. П. Бабич, Н. М. Беляев, А. А. Рядно.— В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
9. D. H. Sattinger. Quart. Appl. Math., 1975, 33, 1.
10. K. K. Tam. J. Math. Anal. Applic., 1979, 69, 1.

О РАСЧЕТЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГОРЮЧЕГО И ФЛЕГМАТИЗАТОРА В ЭКСТРЕМАЛЬНОЙ ТОЧКЕ ОБЛАСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Ю. Н. Шебеко, А. В. Иванов, А. Б. Ильин
(Москва)

Известно, что кривая зависимости концентрационных пределов воспламенения в смесях горючее — воздух — разбавитель от концентрации разбавителя ограничивает характерную область, называемую областью воспламенения (см. рисунок). Точка на кривой, отвечающая максимальному содержанию разбавителя, называется экстремальной точкой области воспламенения или точкой флегматизации.

Горение смесей органических соединений с воздухом и разбавителем (флегматизатором) в экстремальных точках обладает определенными особенностями. В работе [1] на примере смесей *n*-алканы (*n*-спирты) — воздух — азот показано, что этим точкам соответствуют смеси, стехиометрические относительно сгорания до CO и H₂O, причем адиабатическая температура горения при таком сгорании составляет ~1300—1400 К. Представления, развитые в [1], распространены в работах [2, 3] на более

Типичная зависимость концентрационных пределов воспламенения в смеси горючее — воздух — разбавитель от концентрации разбавителя.

1 — экстремальная точка области воспламенения; 2 — прямая, отвечающая смесям, стехиометрическим относительно сгорания до CO и H₂O; 3 — прямая, отвечающая смесям, стехиометрическим относительно сгорания до CO₂ и H₂O.

