

К. Ю. Воронин, Б. С. Сеплярский, А. П. Амосов

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАЖИГАНИЯ
НАКАЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ
КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА
ПРИ ПРОТЕКАНИИ ДВУХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ
ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Применение методов классической тепловой теории зажигания [1, 2] для расчета характеристик воспламенения при сложном механизме взаимодействия, когда в веществе протекает несколько реакций, встречает серьезные затруднения. Поэтому к настоящему времени известно небольшое число работ, посвященных анализу процесса зажигания при сложной кинетической схеме [3—5]. Причем в одних [5] характеристики зажигания определены в результате численных расчетов исходной системы уравнений на ЭВМ, а в других — с помощью асимптотического метода [3, 4]. В [3] для определения времени задержки зажигания получено сложное трансцендентное уравнение, анализ которого представляет собой самостоятельную задачу, что затрудняет использование результатов этой работы. Кроме того, отсутствует классификация режимов зажигания при протекании в веществе двух последовательных экзотермических реакций.

В предлагаемой работе авторами рассмотрен процесс зажигания нелетучего конденсированного вещества, способного к двухстадийному последовательному превращению $A \rightarrow B \rightarrow C$. На границе полубесконечного конденсированного вещества в начальный момент времени температура мгновенно достигает значения T_3 и остается неизменной в течение всего процесса. Будем считать, что в результате реакций образуются только конденсированные продукты, фазовых переходов нет, нулевой порядок обеих реакций, а их скорости при начальной температуре T_n пренебрежимо малы. Система уравнений, описывающая процесс в безразмерном виде с соответствующими начальными и граничными условиями, имеет вид

$$\partial\Theta/\partial\tau = \partial^2\Theta/\partial\xi^2 + \exp[\Theta/(1 + \beta\Theta)] + PK \exp[L\Theta/(1 + \beta\Theta)], \quad (1)$$

$$\partial\eta_1/\partial\tau = \gamma \exp[\Theta/(1 + \beta\Theta)] = w_1, \quad (2)$$

$$\partial(\eta_1 - \eta_2)/\partial\tau = \gamma \exp[\Theta/(1 + \beta\Theta)] - \gamma K \exp[L\Theta/(1 + \beta\Theta)], \quad (3)$$

$$\partial\eta_2/\partial\tau = \gamma K \exp[L\Theta/(1 + \beta\Theta)] = w_2. \quad (4)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0: \Theta = \Theta_n; \eta_1 = \eta_2 = 0; \partial\Theta/\partial\xi = 0.$$

Граничные условия ($\tau > 0$):

$$\xi = 0: \Theta = 0,$$

$$\xi = +\infty: \Theta = \Theta_n; \partial\Theta/\partial\xi = 0; \eta_1 = \eta_2 = 0.$$

Используемые безразмерные величины:

$$\Theta = E_1(T - T_3)/(RT_3^2); \tau = t/t_*; t_* = c_p RT_3^2 \exp[E_1/(RT_3)]/(E_1 Q_1 k_{10});$$

$$\xi = x/x_*; x_* = \kappa t_*; \Theta_n = E_1(T_n - T_3)/(RT_3^2); \beta = RT_3/E_1;$$

$$\gamma = c_p RT_3^2/(Q_1 E_1); K = k_{20} \exp[(E_1 - E_2)/(RT_3)]/k_{10}; L = E_2/E_1;$$

$$P = Q_2/Q_1; \eta_1 = (a_0 - a)/a_0; \eta_2 = c/a_0.$$

Здесь T — температура; x — координата; t — время; η_i — глубина превращения в i -й реакции; Q_i , E_i и k_{i0} — тепловой эффект, энергия активации

и предэкспоненциальный фактор i -й реакции; c_p и κ — теплоемкость и коэффициент температуропроводности среды; R — универсальная газовая постоянная; Θ , ξ и τ — безразмерная температура, координата и время; w_1, w_2 — скорости реакций 1, 2.

При анализе процесса зажигания будем считать выполненными обычные в теории горения неравенства $\beta \ll 1, \gamma \ll 1$.

Ранее одним из авторов предложен метод расчета характеристик зажигания, основанный на волновом механизме образования зоны химической реакции [6]. В соответствии с [6] имеется непосредственная связь между параметрами промежуточной волны горения (ПВГ) и характеристиками зажигания. ПВГ — это стационарная волна горения 2-го рода, максимальная температура которой равна температуре зажигания T_3 .

Согласно этому методу, для расчета основных характеристик процесса зажигания (времена инертного прогрева $\tau_{ин}$, установления теплового равновесия τ_0 и зажигания τ_3 , координата срыва теплового равновесия) необходимо знать закономерности инертного прогрева вещества при граничных условиях 1-го рода и параметры ПВГ (ширина зоны тепловыделения $\xi_{ст}$, скорость распространения фронта реакции $\omega_{ст}$ и тепловой поток из зоны тепловыделения $q_{ст}$).

Ограничимся только одним практически важным случаем: $T_3 \ll T_1 = T_n + Q_1/c_p$ (где T_1 — максимальный разогрев вещества, если бы шла только реакция 1 при полном выгорании исходного компонента).

Проведено исследование ПВГ в случае протекания в веществе двух последовательных реакций [7]. Анализ показал, что при $T_3 < T_1$ распространение ПВГ может реализоваться в трех режимах (псевдоотрыв, переходный и слияние). Структура тепловой волны во всех режимах одинакова и имеет одну зону тепловыделения, где протекают обе реакции.

В режиме слияния характеристики ПВГ определяются кинетикой реакции 1 и суммарным тепловым эффектом химических реакций:

$$\omega_c^2 = 2(1 + P)/\Theta_n^2, \quad q_c^2 = 2(1 + P), \quad \xi_c^2 = 2/(1 + P).$$

Параметры ПВГ в переходном режиме определяются кинетикой и тепловым эффектом реакций 1 и 2:

$$\begin{aligned} \omega_n^2 &= 2(1 + \varphi PK)/\Theta_n^2, \quad q_n^2 = 2(1 + \varphi PK), \quad \xi_n^2 = 2(1 + \varphi PK)/(1 + \sqrt{\varphi PK})^2, \\ \varphi &= E_1/E_2 \quad \text{при } E_1 < E_2, \\ \varphi &= 1 \quad \text{при } E_1 > E_2. \end{aligned}$$

Такой вид функции φ отражает специфику последовательных реакций, т. е. ширина зоны тепловыделения химической реакции 2 не может быть больше зоны тепловыделения реакции 1.

В режиме псевдоотрыва весь процесс распространения ПВГ определяется кинетикой и тепловым эффектом только реакции 1. Вклад тепла от реакции 2 настолько мал, что это никак не отражается на параметрах ПВГ:

$$\omega_{пo}^2 = 2/\Theta_n^2, \quad q_{пo}^2 = 2, \quad \xi_{пo}^2 = 2.$$

Границу между режимами слияния и переходным можно найти из условия равенства скоростей распространения волны химического превращения $\omega_c = \omega_n$, в размерном виде которое имеет вид

$$\lg(\varphi k_{20}/k_{10}) = (E_2 - E_1)/(2,3RT_3). \quad (5)$$

Граница между режимами псевдоотрыва и переходным условна, так как всегда $\omega_n > \omega_{пo}$. Пусть реализуется режим псевдоотрыва, когда вклад тепла от реакции 2 станет меньше 1%. Это условие в размерном виде имеет вид

$$\lg(k_{20}/k_{10}) = \lg[0,01Q_1/(\varphi Q_2)] + (E_2 - E_1)/(2,3RT_3). \quad (6)$$

Кратко напомним результаты работы [6]. Зажигание начинается со стадии инертного прогрева, когда можно пренебречь реакционным тепловыделением и нет зоны химической реакции. Продолжительность этой стадии можно определить, приравняв поток тепла от нагревателя q_n потоку тепла из зоны тепловыделения ПВГ q_c . При $q_n > q_c$ имеет место инертный прогрев. В момент изменения знака $\tau = \tau_{ин}$ по веществу начинает распространяться ПВГ со скоростью $\omega_{ст}$. По мере распространения ПВГ в глубь вещества образуется зона химической реакции с квазистационарным распределением температуры. Когда ее ширина $\xi_r = \omega_{ст}(\tau - \tau_{ин})$ станет равной размеру зоны тепловыделения ПВГ $\xi_{ст}$, все тепло, идущее на нагрев вещества, будет давать химическая реакция. Градиент температуры на поверхности станет равным нулю — устанавливается тепловое равновесие между нагревателем и веществом. Дальнейшее увеличение зоны реакционного тепловыделения ($\xi_r > \xi_{ст}$) приводит к нарушению теплового баланса между выделением тепла за счет химической реакции и отводом его в холодные слои вещества. Избыточное количество тепла начинает поступать в нагреватель, который становится стоком тепла — холодильником. На профиле температуры появляется максимум, который перемещается в глубь вещества со скоростью $\omega_{ст}$. Когда максимум сместится на величину $\xi_{ст}$, поток тепла в нагреватель станет равным потоку тепла в холодное вещество. Профиль температуры становится симметричным. Максимальный разогрев зоны химического тепловыделения достигает единицы. Далее за время адиабатической индукции произойдет воспламенение зоны химической реакции в точке с максимальной температурой $\xi_{взр} = \xi_{ст}$.

Применим изложенный выше подход для определения характеристик зажигания при протекании в веществе двух последовательных экзотермических реакций. При $T_3 < T_1$ процесс зажигания может реализоваться в режимах псевдоотрыва, переходном и слияния, так как параметры ПВГ однозначно определяют режим зажигания. Название соответствующего режима зажигания совпадает с названием режима распространения ПВГ при данной температуре нагревателя T_3 . Такая классификация режимов зажигания отражает имеющуюся непосредственную связь между параметрами ПВГ и характеристиками воспламенения.

Руководствуясь сказанным выше, для каждого режима зажигания нетрудно получить выражения, определяющие основные характеристики зажигания ($\tau_{ин}$, τ_o , τ_3 , $\xi_{взр}$): псевдоотрыв :

$$\begin{aligned} \tau_{ин}^{по} &= \Theta_n^2 / (2\pi), \quad \tau_3^{по} = \tau_o^{по} + |\Theta_n|, \quad \xi_{взр}^{по} = \sqrt{2}, \\ \tau_o^{по} &= \tau_{ин}^{по} + |\Theta_n|; \end{aligned} \quad (7)$$

переходный

$$\begin{aligned} \tau_{ин}^п &= \Theta_n^2 / [2\pi(1 + \varphi PK)], \\ \tau_3^п &= \tau_c^п + |\Theta_n| / (1 + \sqrt{\varphi} PK), \quad \tau_o^п = \tau_{ин}^п + |\Theta_n| / (1 + \sqrt{\varphi} PK), \quad \xi_{взр}^п = \\ &= \sqrt{2(1 + \varphi PK)} / (1 + \sqrt{\varphi} PK); \end{aligned}$$

слияния

$$\begin{aligned} \tau_{ин}^с &= \Theta_n^2 / [2\pi(1 + P)], \quad \tau_3^с = \tau_o^с + |\Theta_n| / (1 + P), \quad \xi_{взр}^с = \sqrt{2 / (1 + P)}, \\ \tau_o^с &= \tau_{ин}^с + |\Theta_n| / (1 + P). \end{aligned} \quad (8)$$

Границы между режимами определяются так же, как для ПВГ (см. уравнения (5) — (6)).

Таким образом, при $T_3 < T_1$ процесс зажигания может протекать в трех режимах. Каждой T_3 соответствует определенный режим протекания процесса. Изменение T_3 может приводить к смене режимов. Если $w_2 \gg w_1$, то при всех значениях T_3 процесс зажигания идет только в режиме слияния. При $w_2 \ll w_1$ реализуется только псевдоотрыв во всем рассматриваемом диапазоне температур. Наибольший интерес представляет

случай, когда при изменении T_3 может произойти переход из одного режима в другой. Анализ процесса показал, что для смены режимов зажигания необходимо выполнение определенных условий.

При $E_2 > E_1$ с ростом T_3 параметр K увеличивается ($dK/dT_3 > 0$), поэтому необходимым и достаточным условием для смены режимов является выполнение неравенств

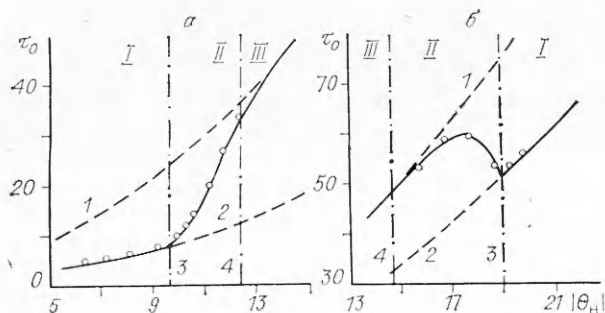
$$\begin{aligned} T = \bar{T}_* : w_1(T_*) > w_2(T_*), \\ T = T_1 : w_1(T_1) < w_2(T_1), \end{aligned} \quad (9)$$

где \bar{T}_* — минимальная температура, при которой возможно стационарное распространение ПВГ [8]. Это означает, что кривые скоростей реакций при изменении T_3 пересекаются. В этом случае с увеличением T_3 осуществляется переход: псевдоотрыв \rightarrow переходный \rightarrow слияние. На рисунке *a* показана зависимость времени установления теплового равновесия τ_0 между нагревателем и химически реагирующим веществом от величины температурного напора $|\Theta_n|$. Параметры выбраны из соображений наглядности и отвечают условиям (9) ($k_{20}/k_{10} = 100$, $P = 2$, $E_1 - E_2 = -10$ ккал/моль, $\phi = 0,75$, $E_1 = 30$ ккал/моль, $Q_1/c_p = 1500$ К, $T_n = 300$ К). Точки соответствуют результатам численного интегрирования нестационарной системы уравнений (1)–(4). Интегрирование проводилось на неравномерной пространственной сетке по неявной схеме на четырехточечном Т-образном шаблоне методом прогонки. Видно, что теоретически предсказанная зависимость $\tau_0(|\Theta_n|)$ и различные режимы протекания процесса подтверждаются численными расчетами. Имеет место полное качественное и хорошее количественное соответствие, разница составляет 5%. Там, где и предсказывает теория, наблюдаются переходы из одного режима зажигания в другой. В режимах слияния и псевдоотрыва зависимость $\tau_0(|\Theta_n|)$ имеет параболический вид, как в случае одной реакции. В переходном режиме параболическая зависимость $\tau_0(|\Theta_n|)$ нарушается, т. е. оказывает существенное влияние вторая реакция.

Теперь пусть $E_2 < E_1$ (см. рисунок *б*). Тогда с ростом температуры зажигания параметр K уменьшается ($dK/dT_3 < 0$). Здесь необходимое и достаточное условие для смены режимов — выполнение неравенств

$$\begin{aligned} T = T_* : w_1(T_*) < w_2(T_*), \\ T = T_1 : w_1(T_1) > w_2(T_1). \end{aligned} \quad (10)$$

В этом случае при увеличении T_3 осуществляется переход: слияние \rightarrow переходный \rightarrow псевдоотрыв. Для зависимости $\tau_0(|\Theta_n|)$, приведенной на рисунке *б*, выбраны параметры, отвечающие условиям (10) ($k_{20}/k_{10} = 10^{-5}$, $P = 0,5$, $E_1 - E_2 = 20$ ккал/моль, $\phi = 1$, $E_1 = 50$ ккал/моль, $Q_1/c_p = 3000$ К, $T_n = 300$ К). И здесь отмечается качественное и хорошее количественное соответствие между приближенным решением и численным счетом. Следует особо отметить, что зависимость $\tau_0(|\Theta_n|)$ в безразмерном виде имеет экстремальный характер.



Зависимость $\tau_0(|\Theta_n|)$.

a) $E_2 > E_1$; *б)* $E_2 < E_1$. Области режимов: I — слияние, II — переходный, III — псевдоотрыв; ————— — результаты приближенного анализа; ○ — численный счет по (1)–(4); 1, 2 — $\tau_0(|\Theta_n|)$ в режимах псевдоотрыва (7) и слияния (8); 3, 4 — границы между режимами слияние — переходный (5) и переходный — псевдоотрыв (6).

Таким образом, предложенный в [6] волновой механизм образования зоны химической реакции может быть успешно использован при определении характеристик зажигания, когда превращение исходного вещества описывается сложным химическим превращением. Этот механизм позволяет также найти минимальное время воздействия нагревателя $\tau_{кр}$ при импульсном подводе энергии. В этом случае нагреватель действует при $\tau < \tau_1$. В момент времени $\tau = \tau_1$ на поверхности ставится адиабатическое условие $\partial\Theta/\partial\xi = 0$. Ясно, что за $\tau_{кр}$ следует принять время формирования зоны реакции, способной к самостоятельному распространению, т. е. время установления теплового равновесия τ_0 .

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Анализ нестационарной системы уравнений (1)–(4) позволил выявить три режима протекания процесса зажигания: псевдоотрыв, переходный и слияние.

2. Получены простые уравнения для расчета основных характеристик процесса зажигания ($\tau_{ин}$, τ_0 , τ_3 и $\xi_{взр}$) для каждого режима.

3. Определены границы, разделяющие режимы и последовательность смены режимов в зависимости от параметров процесса и температуры зажигания. Получены необходимые и достаточные условия смены режимов зажигания при увеличении T_3 .

4. Сравнение результатов численного интегрирования исходной системы уравнений с приближенным решением показало качественное и хорошее количественное соответствие. Разница составила $\sim 5\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Аверсон А. Э./АН СССР. ОИХФ.—Препр.—Черноголовка, 1970.
2. Вилонев В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.—Новосибирск: Наука, 1984.
3. Любченко И. С., Матвеев В. В. и др. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем.—Черноголовка, 1980.
4. Любченко И. С., Матвеев В. В. и др. Докл. АН СССР, 1980, 254, 4, 926.
5. Глотов О. Г., Зарко В. Е. ФГВ, 1984, 20, 4, 3.
6. Сеплярский Б. С. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем.—Черноголовка, 1986.
7. Воронин К. Ю., Сеплярский Б. С. // Материалы Всесоюз. конф.—Томск, 1987.
8. Мержанов А. Г. // Тепломассообмен в процессах горения.—Черноголовка, 1980.

г. Куйбышев

Поступила в редакцию 12/XI 1988,
после доработки — 21/II 1989

УДК 536/533

Е. А. Гельман, Э. А. Штессель

О ТЕПЛОМ ЗАЖИГАНИИ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕННЫХ ТЕПЛОПОТЕРЬ

Несмотря на то, что в настоящее время тепловая теория зажигания развита достаточно полно [1], вопрос о влиянии теплопотерь на характеристики зажигания разработан недостаточно. Вместе с тем при решении ряда практических задач приходится сталкиваться с ситуацией, когда на процесс зажигания могут оказывать влияние теплопотери. Естественно, в этом случае должны существовать критические условия зажигания [2]. Наиболее интересны с прикладной точки зрения положения, когда зажигание сопровождается теплопотерями, интенсивность которых меняется во времени или пространстве. В данной работе рассматриваются математические подходы к решению задач о закономерностях зажигания при наличии переменных теплопотерь.

© 1990 Гельман Е. А., Штессель Э. А.

3 Физика горения и взрыва № 2, 1990

33