

**О ПЕРИОДЕ ИНДУКЦИИ
ПРИ ВОСПЛАМЕНЕНИИ СОВОКУПНОСТИ ЧАСТИЦ**

*В. И. Лисицын,
Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин*
(Москва)

Самовоспламенение совокупности частиц, взвешенных в газе, возможно при более низкой температуре, чем температура воспламенения одиночной частицы, так как реагирующие частицы подогревают газ. В течение периода индукции, пока температура газа не достигла температуры воспламенения одиночной частицы T_i , условия таковы, что для одиночной частицы был бы возможен стационарный режим — равенство тепловыделения и теплоотвода. Взаимное влияние частиц проявляется в том, что это равенство постепенно сдвигается за счет нагрева газа. На роль различия температур газа и частиц в процессе воспламенения впервые обратил внимание Л. А. Клячко [1]. Проведенные им с учетом этого различия численные расчеты показали существенную задержку воспламенения при малых концентрациях частиц.

Во время периода индукции температура газа возрастает от некоторой начальной до температуры воспламенения одиночной частицы. В отличие от развития обычного теплового взрыва это изменение температуры в общем случае не мало. Поэтому учет выгорания за период индукции может быть существен. Очевидно, что если полного тепла реакции недостаточно для нагрева газа до T_i , воспламенение не происходит даже в теплоизолированной взвеси: все вещество реагирует в квазистационарном¹ режиме. Так возникают дополнительные критические условия, связанные с ходом надкритического (по теплоотводу) разогрева системы в условиях, при которых стационарное протекание реакции невозможно [3]. Эти своеобразные критические условия будем называть в дальнейшем «критическими условиями по выгоранию».

Как будет показано, время квазистационарного режима составляет основную часть периода индукции. Поэтому для продолжительности других стадий воспламенения дадим лишь оценку порядка величины.

Постановка задачи. Аналогично [3] будем рассматривать взвесь как сплошную среду с двумя температурами T_k и T — частиц и газа соответственно. К двум уравнениям

$$mc \frac{dT_k}{dt} = Q \Phi(T_k, \eta) - \alpha_s (T_k - T); \quad (1)$$

¹ Гетерогенная реакция имеет два устойчивых стационарных режима [2]. Здесь речь идет о кинетическом режиме, при котором температуры частиц и газа близки.

$$Mc \frac{dT}{dt} = N \alpha s (T_k - T), \quad (2)$$

описывающим теплообмен между частицами и газом, необходимо присоединить уравнение расхода вещества

$$m_0 \frac{d\eta}{dt} = \Phi(T_k, \eta). \quad (3)$$

Здесь m — масса частицы; Q — тепловой эффект; Φ — скорость химической реакции (масса вещества частицы, сгорающая в единицу времени); α — коэффициент теплоотдачи частицы; s — ее поверхность; M — масса газа; N — число частиц; η — глубина превращения — отношение сгоравшей массы к начальной массе частицы m_0 .

В уравнениях (1), (2) не учитывается теплообмен взвеси с внешней средой. Если ввести коэффициент теплоотдачи α_1 взвеси через поверхность сосуда S , то, как показано в [3], для воспламенения необходимо условие

$$A + 1 > \frac{\kappa_{кр}}{\kappa}, \quad A = N \cdot \frac{\alpha S}{\alpha_1 S}, \quad (4)$$

где $\kappa = (E/RT_0^2) (Qz\rho_k/\alpha) \exp(-E/RT_0)$ — параметр Н. Н. Семенова для одиночной частицы, воспламеняющейся при $\kappa > \kappa_{кр} = 1/e$. С другой стороны, взаимное влияние частиц существенно при $A \gg 1$. При этом условии даже для κ , значительно меньших $\kappa_{кр}$ возможно $(A + 1) \gg (\kappa_{кр}/\kappa)$ и теплоотвод не оказывает влияния на воспламенение.

Теплообмен частиц излучением дает в α_1 вклад

$$\alpha_{изл} \sim \lambda_{изл}/L,$$

$$\lambda_{изл} \sim \sigma T_k^3 l,$$

где L — размер сосуда, а l — длина свободного пробега излучения, $l \sim d(\rho_k/\rho) \cdot (B^{-1} - 1)$, (d — средний размер частиц, B — их массовая концентрация, $B = Nm_0/(Nm + M)$, ρ и ρ_k — плотности газа и вещества частиц). Эта оценка $\alpha_{изл}$ справедлива при $L \gg l$. В противоположном предельном случае $L \ll l$, теплопередача от частиц к стенкам составляет величину порядка $\sigma s (T_k^4 - T_c^4) N$ (T_c — температура стенки). Такое выражение использовалось авторами работы [4] при численном расчете воспламенения взвеси. Заметим, что исследование теплоизолированной взвеси позволяет сразу же обнаружить критические условия по выгоранию.

В начальный момент $t=0$ естественно задать $\eta=0$. Различие начальных температур частиц и газа ($T_{кн}$ и T_n) отвечает случаю воспламенения частиц, впрыснутых в горячий газ. В этом случае установлению квазистационарного режима предшествует выравнивание температур частиц и газа. Если параметр κ , рассчитанный по температуре смешения $T_0 = BT_{кн} + (1-B)T_n$, меньше $\kappa_{кр}$, температура выравнивания практически не отличается от T_0 . Покажем, что длительность процесса выравнивания мала по сравнению с временем квазистационарного режима. Однако влияние этого процесса на задержку воспламенения велико, так как само время квазистационарного режима экспоненциально зависит от T_0 .

Квазистационарный режим. Используя в качестве масштаба разности температур величину RT_0^2/E , перепишем уравнения (1) и (2) в новых переменных:

$$\frac{d\theta_k}{d\tau} = \exp \theta_k - \frac{\theta_k - \theta}{\kappa}, \quad (5)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{B}{1-B} \cdot \frac{\theta_k - \theta}{x}, \quad (6)$$

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0), \quad \theta_k = \frac{E}{RT_0^2} (T_k - T_0), \quad \tau = \frac{t}{t^*},$$

$$t^* = \frac{RT_0^2}{E} \cdot \frac{mc}{Qzs\rho_k} \cdot e^{E/RT_0}. \quad (7)$$

В (5) скорость реакции записана в резко упрощенном виде. Упрощения температурной зависимости — пренебрежение диффузионным сопротивлением и разложение показателя экспоненты — приняты на том же основании¹, что и в обычной теории воспламенения [2]. Зависимость от x и уравнение (3) пока рассматривать не будем, чтобы исследовать сначала наиболее простой случай квазистационарного режима. В наибольшей степени проявляется взаимное влияние частиц при $x < x_{кр}$, когда одиночная частица воспламениться не может. Этот случай и будем рассматривать в дальнейшем. При малых значениях x — коэффициента при старшей производной — возникает «вырождение» решений системы (5), (6):

$$\theta \approx \theta_k. \quad (8)$$

Интегрируя, получаем

$$\frac{d\theta}{d\tau} = B e^{\theta}, \quad \tau_{восп} = \frac{1}{B}, \quad (9)$$

что соответствует воспламенению взвеси как гомогенной среды.

При $x \ll B/(1-B)$ система уравнений содержит фактически всего один малый параметр. В области малых концентраций следует несколько видоизменить метод решения, используя малость B . Уравнение (5), как известно, имеет стационарное решение при $\theta \leq \theta_i = (\ln x_{кр}/x)$. При $x < x_{кр}$ $\theta_i > 0$, т. е. лежит в рассматриваемой области. При температуре $0 \leq \theta \leq \theta_i$ решение должно быть близко к стационарному, когда B мало. В самом деле, согласно (9), $(d\theta_k/d\tau) e^{-\theta_k} \approx (d\theta/d\tau) e^{-\theta} = B$, и при $B \ll 1$ производной $d\theta_k/d\tau$ в (5) можно пренебречь по сравнению с e^{θ_k} . При этом медленное изменение во времени температур $\theta_k \approx \theta$ определяется уравнением (6). На рис. 1 показано, как сдвигается на диаграмме Н. Н. Семенова линия теплоотвода от частицы за время квазистационарного режима. В начале квазистационарного режима, при $\theta=0$ $\theta_k \approx x$ температуре $\theta = \theta_i$ отвечает касание с линией тепловыделения, после чего частицы воспламеняются. Время стационарного режима (время изменения θ от 0 до θ_i) составляет

$$\tau_{ст} \approx \frac{1}{B} (1 + x \ln x - 2x) - x \ln x. \quad (10)$$

Формула (10) получена из уравнений (6) и $\theta_k - \theta = x e^{\theta_k}$ в качестве нулевого приближения при сохранении членов не выше первого порядка по B .

Явление квазистационарного воспламенения взвеси похоже на обнаруженный ранее А. Г. Мержановым и Ф. И. Дубовицким [5] квазистационарный режим теплового взрыва в условиях самоускоряющихся (автокаталитических) реакций. Температура в системе с самоускорением нарастает медленно, пока не образовалось значительное количе-

¹ Формально для разложения показателя экспоненты в рассматриваемом случае требуется еще выполнение условия $T_i - T_0 \ll T_0$. Качественно результаты справедливы при $T_i - T_0 \lesssim T_0$.

ство продукта — катализатора. Аналогично, при воспламенении взвеси частицы реагируют в почти стационарном режиме, пока температура газа не поднимется до T_i .

Время квазистационарного режима практически совпадает с периодом индукции взвеси. Действительно, после того, как температура газа достигла значения θ_i , частицы воспламеняются, соответствующее время составляет величину порядка $e^{-\theta_i} = (\kappa/\kappa_{кр}) \ll \tau_{ст}$.

Оценим теперь время выравнивания температур при впрыске частиц в горячий газ. До тех пор, пока в процессе выравнивания разность $\theta - \theta_k$ не станет $\sim \kappa$, можно пренебречь реакцией в (5). Поэтому отличие температуры выравнивания от T_0 не превосходит $\kappa \cdot R T_0^2/E$, т. е. много меньше характеристического температурного интервала теории теплового взрыва. Время прогрева до $(\theta - \theta_k) \sim \kappa$ составляет

$$\tau_n \sim \kappa (1 - B) \ln \frac{\theta_n - \theta_{кр}}{\kappa}. \quad (11)$$

Зависимость от начальной разности температур $\theta_n - \theta_{кр}$ в (11) слабая — логарифмическая, при всех реальных значениях этой величины τ_n намного меньше времени квазистационарного режима.

Когда $|\theta - \theta_k| \sim \kappa$, $e^{\theta_k} \approx 1$. Время, в течение которого после выравнивания устанавливается квазистационарный режим (начинающийся с $\theta \approx 0$, $\theta_k \approx \kappa$), есть величина $\sim \kappa(1 - B)$ — малая по сравнению с $\tau_{ст}$. На рис. 2 показано изменение во времени температур частиц и газа на всех стадиях воспламенения.

Расчет по формуле (10) дает для периода индукции величину, удовлетворительно согласующуюся с результатами численного интегрирования системы (5), (6), выполненного Л. А. Клячко [1] (при κ , не слишком близких к $\kappa_{кр}$). Чтобы учесть различие теплоемкостей частиц c_k и газа c , принятое в работе [1], нужно в (6) заменить отношение масс частиц и газа $B/(1-B)$ величиной $(N m c_k/M c)$.

Роль выгорания. Перейдем теперь к исследованию полной системы (1) — (3). Как было показано, пока $\theta < \theta_i$, температуры частиц и газа близки. Поэтому будем считать $T_k \approx T$. В этом приближении интеграл системы, определяющий нагрев взвеси химической реакцией, имеет в безразмерных переменных вид

$$\gamma = \frac{\gamma}{B} \theta, \quad \gamma = \frac{R T_0}{E} \cdot \frac{\varepsilon T_0}{Q}. \quad (12)$$

Так как частицы не могут воспламениться, если максимальная температура взвеси, равная B/γ , согласно (12), будет меньше θ_i , критическое условие самовоспламенения взвеси по выгоранию есть

$$\frac{B}{\gamma} = \ln \frac{\kappa_{кр}}{\kappa}. \quad (13)$$

Написанное равенство является нулевым приближением, так как не учтено изменение самой температуры воспламенения частицы θ_i по мере выгорания. Однако это изменение не может быть большим: параметр Н. Н. Семенова κ , определяющий воспламенение, зависит от радиуса частицы, глубины превращения¹ η , концентрации окислителя и других

¹ Если конденсированные продукты реакции остаются на поверхности частицы, ее радиус не пропорционален $(1 - \eta^{1/3})$. Приближенно значение радиуса остается постоянным, его относительное изменение ограничено кубическим корнем из критерия Пиллинга — Бедворса [6].

величин, меняющихся в ходе выгорания, по степенному закону, а θ_i , следовательно, лишь логарифмически.

Во время периода индукции линия теплоотвода частицы на диаграмме Н. Н. Семенова (см. рис. 1) смещается вправо в результате нагрева газа. Выгорание частицы деформирует линию тепловыделения, так как скорость реакции Φ снижается из-за выгорания. Кроме того, наклон линии теплоотвода меняется, если изменяется размер частицы. В результате этих изменений может случиться, что линия теплоотвода, смещаясь вправо, все время (т. е. при всех температурах газа) пересекает линию тепловыделения, и срыв реакции в диффузионный режим — воспламенение — невозможен. Взвесь полностью «выгорает» в кинетическом режиме, температуры частиц и газа близки до конца процесса.

Поправку к условию (13) получим, предполагая, что радиус частицы не меняется, а скорость реакции Φ зависит от η по закону $(1 - \eta)^n$. Для обычной гетерогенной реакции $n=2/3$. Тогда вместо (5) имеем

$$\frac{d\theta_k}{d\tau} \approx e^{\theta_k} \left(1 - \frac{\gamma}{B} \theta_k\right)^n - \frac{\theta_k - \theta}{\alpha}. \quad (14)$$

Максимальное значение тангенса угла наклона линии тепловыделения

$$q \approx e^{\theta_k} \left(1 - \frac{\gamma}{B} \theta_k\right)^n$$

достигается при $\theta = (B/\gamma) - (n + \sqrt{n})$ и составляет

$$q'_m \approx \left(\frac{\gamma}{B}\right)^n e^{B/\gamma}, \quad B \gg \gamma. \quad (15)$$

Если тангенс угла наклона линии теплоотвода, равный $1/\alpha$, больше q'_m , частицы не могут воспламениться и реагируют до конца в кинетическом режиме. Критическое условие

$$\ln \frac{\alpha_{кр}}{\alpha} = \frac{B}{\gamma} - n \ln \frac{B}{\gamma} \quad (16)$$

содержит, как и следовало ожидать, логарифмическую поправку по сравнению с (13). Запишем еще (16) в размерных переменных:

$$T_i - T_0 = B \cdot \frac{Q}{c} - n \frac{R T_0^2}{E} \cdot \ln \frac{E}{R T_0^2} \cdot \frac{B Q}{c}. \quad (17)$$

В таком виде эта формула приведена в [3], где поправка несколько отличается от поправки в (17), так как в [3] предполагалось, что продукты реакции газообразны и радиус частицы пропорционален $(1 - \eta)^{1/3}$. В [3] дано качественное объяснение зависимости температуры воспламенения от размера частиц, полученной в опытах Касселя и Либмана [7] для взвесей Mg и сплава Mg — Al, основанное на том, что в области больших размеров частиц температура воспламенения взвеси определяется обычным критическим условием по теплоотводу, а в области малых размеров — критическим условием по выгоранию (для взвесей одной и той же концентрации).

При формулировке критических условий по выгоранию предполагалось, что осуществляется так называемый невырожденный режим теплового взрыва [2, 8]. В нашем случае это означает малость параметра γ/B , так как тепловой эффект на единицу массы взвеси есть BQ .

Согласно уравнению

$$\frac{d\theta}{d\tau} = B e^{\theta} \left(1 - \frac{\gamma}{B} \cdot \theta\right)^n,$$

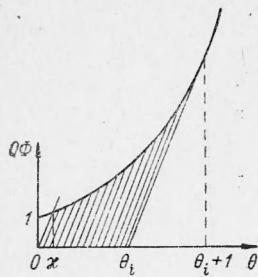


Рис. 1. Область квазистационарного режима на диаграмме Н. Н. Семёнова.

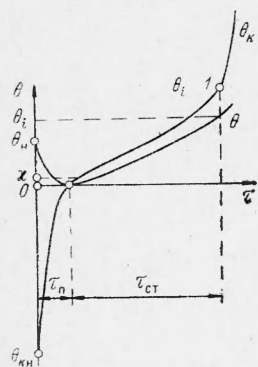


Рис. 2. Воспламенение частиц, впрыснутых в горячий газ. После прогрева частицы реагируют в квазистационарном режиме до температуры газа θ_i , а затем воспламеняются — разность температур частиц и газа становится большой.

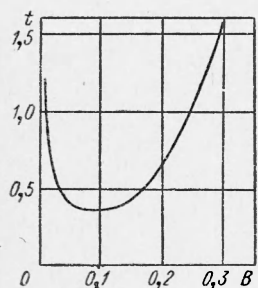


Рис. 3. Концентрационный минимум задержки воспламенения (величина периода индукции в произвольных единицах. $T_{кн} = -300^\circ \text{K}$, $T_n = 900^\circ \text{K}$ ($E/R T_n = 20$)).

поправка к периоду индукции (9), связанная с выгоранием, есть величина $\sim n\gamma/B^2$. Появление критических условий по выгоранию не приводит к большому изменению периода индукции даже при близких к критическим значениям параметров B , γ , κ . Действительно, хотя в выражении для периода индукции

$$\tau = \frac{1}{B} \int_0^{\theta_i} \frac{e^{-\gamma\theta} d\theta}{\left(1 - \frac{\gamma}{B}\theta\right)^n}$$

знаменатель подынтегральной функции мал при $\theta_i \rightarrow B/\gamma$, особенность для $n < 1$ интегрируемая, и область вблизи θ_i дает вклад, малый по сравнению с $1/B$. В надкритических условиях частицы реагируют в (медленном) кинетическом режиме при изменении температуры от T_0 до T_i , а в докритических — от T_0 до максимальной температуры $T_0 + BQ/c$. Но большая часть времени идет в обоих случаях на реакцию при низких температурах вблизи T_0 .

Без учета выгорания формула (10) справедлива при $B < \kappa$. Если при некотором заданном значении γ параметры B и κ оказываются в докритической области, где T_k и T близки в течение всего времени реагирования, это время есть, очевидно, $1/B$. Согласно (16), дополнительное условие применимости (10) имеет вид

$$\ln \frac{\kappa_{кр}}{\kappa} < \frac{B}{\gamma} - n \ln \frac{B}{\gamma}$$

(ограничение со стороны малых концентраций и размеров частиц).

В заключение отметим, что при воспламенении частиц, впрыснутых в горячий газ, зависимость задержки воспламенения от концентрации имеет характерный минимум (рис. 3). Адиабатический период индукции частицы t^* экспоненциально зависит от температуры выравнивания $T_0 = T_n - B(T_n - T_{кн})$ так, что при несlišком малых B задержка воспламенения t^*/B растет с B . Значение концентрации, отвечающее минимальной задержке воспламенения, есть

$$B(t_{min}) = \frac{R T_n}{E} \cdot \frac{T_n}{T_n - T_{кн}}. \quad (18)$$

При $T_n - T_{кн} < R T_n^2/E$ (разность начальных температур газа и частиц меньше характеристического интервала) период индукции монотонно уменьшается с ростом B .

Поступила в редакцию
4/XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Клячко. Теплоэнергетика, 1966, 8, 65.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.
3. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФТВ, 1969, 5, 1.
4. Д. М. Хэмалян, Т. В. Виленский. Теплоэнергетика, 1967, 8, 10.
5. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1958, 120, 1068; ЖФХ, 1960, 34, 2235.
6. N. Pilling, R. Bedworth. J. Inst. Met., 1922, 23, 534.
7. H. M. Cassel, L. Liebman. Comb. and Flame, 1959, 3, 4.
8. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1969, 180, 3, 639.

УДК 536.46

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ ГАЗОВЗВЕСИ ЧАСТИЦ ТВЕРДОГО ГОРЮЧЕГО

*М. А. Гуревич,
Г. Е. Озерова, А. М. Степанов
(Ленинград)*

Для определения условий самовоспламенения газовзвеси частиц твердого горючего в камере сгорания необходимы, прежде всего, экспериментальные исследования самой камеры и накопление опытных материалов в лабораторных условиях. Вместе с тем весьма существенное значение имеет теоретическое рассмотрение упрощенных схем реального процесса. При этом часто удается выявить влияние различных факторов на условия воспламенения горючего в камере сгорания. Кроме того, теоретический анализ упрощенных схем процесса воспламенения горючего облегчает понимание опытных данных и их обобщение.

Одна из упрощенных схем процесса самовоспламенения газовзвеси частиц твердого горючего рассмотрена, например, в работе [1]. Ее авторы расчетным путем показали, что критические условия самовоспламенения газовзвеси совокупности частиц имеют такой же вид, как и критические условия для одиночной частицы, но место обычного коэффициента теплоотдачи занимает некий эффективный коэффициент $\alpha_{эф}$, для которого найдено явное выражение. Однако этот результат справедлив только для монодисперсной газовзвеси частиц.

В настоящей работе рассчитываются критические условия самовоспламенения полидисперсной газовзвеси частиц. При этом предполагается следующее.

1. Химическая реакция идет только на поверхности частиц; зависимость скорости реакции от температуры и содержания окислителя описывается формулой Аррениуса.

2. Тепло, выделяющееся за счет химической реакции, передается через окружающий частицы газ во внешнюю среду (к стенкам сосуда). Однако температура газа в любой момент времени одинакова по всему его объему.