

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПОРИСТОГО СЛОЯ

Р. С. Буркина, В. Г. Прокофьев

Томский государственный университет, 634050 Томск, roza@ftf.tsu.ru

Исследуются условия и режимы теплового воспламенения реакционноспособного пористого слоя при несимметричных условиях на его боковых поверхностях и поступлении окислителя в слой через холодную границу в результате диффузии или фильтрации. Для реакции нулевого порядка получена аналитическая зависимость критического значения параметра Франк-Каменецкого от параметра Зельдовича, которое разделяет области стационарных и нестационарных режимов. Численно проанализирована зависимость критического значения параметра Франк-Каменецкого от параметра Зельдовича, параметра Тодеса, определяющего выгорание окислителя, и параметра, определяющего поступление окислителя в слой: числа Льюиса или фильтрационного аналога параметра Пекле.

Ключевые слова: пористая среда, естественная фильтрация, критические условия, тепловой взрыв, аналитическое и численное решения.

Условия теплового самовоспламенения реакционноспособных веществ являются одними из основных вопросов пожаро- и взрывобезопасности, поэтому их изучение идет параллельно с развитием теории воспламенения и горения, начиная от работ Вант-Гоффа [1]. В классических теориях Н. Н. Семенова [2] и Д. А. Франк-Каменецкого [3] изучены и определены критические условия теплового самовоспламенения гомогенных реакционноспособных сред с простой кинетикой. В дальнейших исследованиях было показано, что химический процесс или тепловая обстановка в силу своей сложности способны существенно изменять предел самовоспламенения [4]. Особенности химических процессов в пористых материалах, как отмечалось еще в работе Я. Б. Зельдовича [5], связаны с доставкой части реагентов в зону локализации химического процесса и со сложным механизмом теплопередачи. Отмеченная специфика приводит к режимам воспламенения пористых систем, качественно отличных от режимов воспламенения гомогенных сред. Пределы и времена зажигания пористых систем, а также локализация центра воспламенения существенно зависят от режимов процесса и определяются как тепло-, так и массопереносом.

Изучение инициирования химических процессов в пористых средах ведется в трех направлениях: 1) самовоспламенение, 2) зажига-

ние пористых сред горячим телом, лучистым и конвективным потоками тепла, 3) очаговое зажигание пористых сред. В данной работе рассматриваются процессы, относящиеся к первому направлению.

Исследование влияния конвективного теплообмена при продуве газа через реакционноспособный слой на критические условия теплового взрыва при симметричных условиях на стенках слоя выполнено в работе [6]. В рамках однотемпературной модели при нулевом порядке химического процесса численно получены стационарные профили температуры, а также зависимость критического значения параметра Франк-Каменецкого Fk_* от параметра Пекле Pe , которая при $Pe < 4$ с точностью до 4 % аппроксимирована полиномом. Установлено, что при больших значениях параметра Пекле при увеличении интенсивности продува предел теплового взрыва возрастает практически линейно с ростом параметра Pe . Работа [7] является продолжением работы [6], в которой изучалось влияние на критические условия теплового взрыва реакционноспособного слоя совместного действия конвективного охлаждения потоком и дополнительного кондуктивного охлаждения слоя одной из стенок (несимметричная задача). Численной анализ задачи показал качественно различную зависимость критического значения параметра Франк-Каменецкого Fk_* от параметра Зельдовича Ze в зависимости от направления потока. Когда слой продувается со стороны горячей стенки, влияние охлаждения холодной стенкой

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-08-01396а, 06-03-32336а).

сильно ослабевает, зависимость $Fk_*(Ze)$ слабая. При движении газа со стороны холодной стенки влияние охлаждения усиливается и зависимость $Fk_*(Ze)$ становится более сильной по сравнению со случаем, когда поток отсутствует ($Pe = 0$). Как и в случае равных температур стенок [6], при любом направлении потока критическое значение параметра Франк-Каменецкого возрастает с ростом числа Пекле Pe .

Влияние на режимы воспламенения пористого слоя диффузии в него реагентов химического процесса изучалось в работах [8–16]. Как и ожидалось, основные особенности теплового воспламенения пористой системы по сравнению с гомогенным слоем наблюдались при затрудненной диффузии. В [8] с помощью осреднения температуры и концентрации горючего компонента по пористому слою при использовании в качестве веса первых собственных функций соответствующих (тепловой и диффузионной) задач Штурма — Лиувилля постановка задачи сведена к системе обыкновенных дифференциальных уравнений. При этом использовались нестационарная однотемпературная модель и простая кинетика первого порядка. Определены стационарные точки осредненной задачи и с помощью качественной теории обыкновенных дифференциальных уравнений, исследовано поведение системы в их окрестности. В результате были определены области устойчивого (единственного) стационарного состояния, квазистационарных режимов, режимов Франк-Каменецкого, условия воспламенения и потухания системы, области автоколебаний. Физический анализ полученных в [8] характерных режимов экзотермических превращений в пористом слое выполнен в [9]. В работе [10] рассматривалась стационарная задача для пористого слоя с учетом распределения температуры и концентрации реагента при граничных условиях первого рода. При $Le = 1$ задача сводится к одному стационарному уравнению теплового взрыва, для которого получено решение в низкотемпературной области. В [11] в стационарной постановке исследовано влияние диффузии реагента из окружающей среды на критические условия теплового взрыва пористого слоя. Для упрощения задачи использовалось осредненное значение температуры пористого слоя, что позволило определить критические значения предвзрывного разогрева и параметра Франк-Каменецкого в зави-

симости от коэффициента диффузии. При постоянной температуре границ пористого слоя установлена возможность вырождения теплового взрыва при ослабленной диффузии реагента в слой. При ухудшении теплообмена на поверхности пористого слоя эффект вырождения не наблюдался, но критические соотношения параметров качественно различны при сильной и ослабленной диффузии. Численные исследования нестационарной задачи о тепловом воспламенении пористого слоя при распределении по пространственной координате температуры и концентрации выполнены в [12, 13]. Проведено сопоставление критических параметров полученных численно в [12], с результатами, полученными методом осреднения [8]. Отмечено совпадение решений исходной и осредненной задач для выбранного набора параметров в области автоколебаний, а также совпадение критических условий как при одинаковых, так и при различных граничных условиях для температуры и концентрации реагента. В работе [13] проводилась качественная и количественная оценка точности решения по осредненной системе [8] по отношению к решению распределенной задачи. Наибольшие сомнения вызывало осреднение в [8] температуры и концентрации с различными весовыми функциями при различных значениях теплового и диффузионного чисел Био (Bi_h и Bi_d). Сравнение с численным решением распределенной задачи [13] показало правильное описание процесса осредненной системой в широком диапазоне чисел Bi_h и Bi_d . Наибольшие отклонения параметров, определяемых по осредненной и распределенной системам уравнений, наблюдались при резко отличающихся значениях Bi_h и Bi_d . В [14] исследованы параметры самовозгорания пористого слоя угля при диффузии в слой воздуха из окружающей среды. В скорости химического процесса на стадии самовозгорания использовался температурный коэффициент скорости сорбции с линейной зависимостью от температуры. Аналитическое решение, выполненное при больших числах Льюиса, позволило получить выражение для определения глубины очага самовозгорания. Из аналитического и численного решений задачи установлено, что при диффузионном транспорте окислителя максимальный саморазогрев ограничен и для типичных углей не превышает 200°C , а глубина локализации очага не более 2 м.

В работе [15] в двухтемпературной поста-

новке изучался тепловой взрыв в инертной пористой среде при отсутствии теплообмена с внешней средой (адиабатические условия). Выявлено влияние инертного пористого каркаса на динамику процесса. В зависимости от значений параметра Тодеса, определенного по эффективному размерным параметрам системы, и параметра Семенова, характеризующего теплообмен между фазами пористой среды, определены четыре режима прохождения реакций в адиабатической системе: взрывной, медленный, безвзрывной медленный с монотонным ростом температуры до ее равновесного значения и двухстадийный квазистационарный режим теплового взрыва. Значения параметров, разделяющие эти режимы, зависят от отношения объемных теплоемкостей фаз. В [16] с позиций стационарной теории Н. Н. Семенова исследованы условия теплового взрыва пористого слоя при диффузии в него газообразного окислителя с учетом распределения окислителя по слою. Определены зависимости предела теплового взрыва, максимального предвзрывного разогрева и распределение газообразного окислителя по слою как функции от выгорания и диффузии окислителя. Численно исследовано изменение температур каркаса и газа в различных режимах процесса. Установлено, что учет различия температур каркаса и газа не влияет на критические условия воспламенения, но изменяет временные характеристики процесса, время воспламенения возрастает при увеличении объемной теплоемкости газовой фазы. При ограниченной диффузии окислителя время воспламенения пористого слоя резко возрастает.

В [17–20] выполнен цикл теоретических работ по исследованию режимов теплового взрыва пористых «газоконденсированных» СВС-систем. В отличие от безгазовых систем, в которых тепловой взрыв — результат некомпенсированности объемного химического тепловыделения и теплоотвода во внешнюю среду, тепловой взрыв «газоконденсированных» систем протекает с участием массообменных процессов в конденсированной и газовой фазах. В цитируемых работах транспорт газового реагента в зону реакции осуществляется только посредством фильтрации. Для пористой среды с высокими фильтрационными свойствами в [17] получены модифицированные диаграммы Семенова и проанализировано влияние фильтрационных процессов на критические условия теплового взрыва. Показано, что

критический параметр Семенова уменьшается с увеличением давления газа в порах. Воспламенение и постиндукционные процессы в распределенной системе в однотемпературном приближении исследовались в работах [18–20]. Рассматривалась модель, в которой использовались граничные условия второго и третьего рода для температуры каркаса в зависимости от газопроницаемости границы и направления движения газа через соответствующую границу пористого слоя. Режим «двойного самовоспламенения», характеризующийся разделением фронтов и полным превращением во фронте, реализуется при высоком содержании газа в пористой среде. Увеличение давления (коэффициента фильтрации) и уменьшение размеров слоя приводят к одномоментному воспламенению с неполным превращением конденсированного реагента во фронте. В работах [19, 20] представлена общая постановка задачи теплового взрыва с учетом газопроницаемости обеих границ пористого слоя, различия давлений на этих границах, газификации инертных примесей. Показано, что потребление активного газового компонента и выделение инертного компонента приводят к образованию «инертных пробок» из неактивного газа в пористом слое, которые под действием перепада давления могут быть вытеснены во внешнюю среду.

Особенности воспламенения пористого слоя при естественной фильтрации через него газообразного окислителя в поле сил тяжести и при изменении в реакции плотности газа изучались в [21]. Представлено аналитическое исследование по однотемпературной модели с использованием средней температуры пористого слоя и средней скорости фильтрации. Обнаружена возможность существования трех стационарных режимов фильтрации, реализация которых зависит от начальных условий. Также показано, что при образовании тяжелых газообразных продуктов воспламенение возможно только при начальном разогреве слоя выше некоторого критического значения.

В [22, 23] численно изучался процесс воспламенения пористого слоя в условиях вынужденной фильтрации с левой границы слоя газообразного окислителя для случая сложного химического процесса между твердым горючим и газообразным окислителем с двумя последовательными реакциями. Для случая экзотермичности обеих стадий химического процесса и адиабатических условий на правой границе

слоя установлено существование критической температуры втекающего газа и показано, что пористый слой воспламеняется в надкритических условиях. При отсутствии дополнительного теплообмена с окружающей средой на боковой поверхности системы сжигание конденсированного горючего проходило в две стадии, которые характеризуются направлением движения температурного фронта. Для выбранной системы определены зависимости критической температуры втекающего газа от длины образца и скорости потока. Показаны сложные зависимости максимальной температуры газа и положения точки воспламенения от параметров системы: скорости движения газа, длины образца, коэффициента теплообмена с окружающей средой.

Приведенный обзор выполненных работ показывает отличительные особенности воспламенения реакционноспособного пористого слоя, обусловленные значительным увеличением физических и химических факторов, влияющих на ход процесса. В подобной ситуации затруднительно заранее указать основные факторы, лимитирующие процесс воспламенения. В данной работе исследуется возможность воспламенения реакционноспособного пористого слоя при несимметричных тепловых условиях на его стенках. Целью исследования является определение критических условий и режимов теплового воспламенения пористого слоя в зависимости от условий поступления газообразного окислителя в пористый слой. В частности, как и в классических теориях, определяется критическое значение параметра Франк-Каменецкого и его зависимость от параметров Зельдовича, Льюиса и Пекле, из которых два последних определяют транспортировку газообразного окислителя в пористый слой.

Исследуется тепловой режим реакционноспособного пористого слоя шириной L , одна поверхность которого поддерживается при высокой температуре T_h , а вторая граничит с холодной окружающей средой (температура T_0), содержащей окислитель (рис. 1). Полагается, что на внутренней поверхности пористого каркаса могут проходить экзотермические реакции между твердым горючим каркаса и газообразным окислителем, находящимся в порах. Используется простая кинетика химического процесса m -го порядка по газообразному окислителю и нулевого порядка по горючему твердого каркаса. На этапе воспламенения изменение

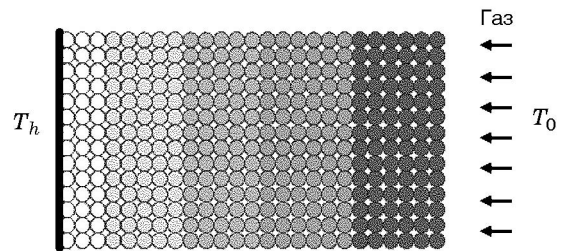


Рис. 1. Схема процесса

пористости среды ϵ не учитывается. Газ в порах подчиняется уравнению состояния идеального газа, и считается, что стехиометрический коэффициент химического процесса по газу равен нулю, а теплофизические параметры газообразных продуктов реакции те же, что и у исходного газа. В пористый слой газообразный окислитель может поступать из внешней среды через правую (холодную) границу в результате диффузии или естественной фильтрации газа. Тепло по пористому слою распространяется за счет теплопроводности каркаса, кондуктивный перенос тепла по газу не учитывается. На левой границе слоя, где расположена горячая стенка, температура стенки постоянна, между каркасом и стенкой имеет место идеальный тепловой контакт, для газа стенка непроницаема. На правой холодной границе полагается, что температуры каркаса и газа равны температуре окружающей среды T_0 , а концентрация окислителя постоянна и равна концентрации окислителя во внешней среде a_0 . В начальный момент времени температура и концентрация окислителя (равные соответствующим значениям во внешней среде) равномерно распределены по пористому слою.

В случае высокой пористости и газопроницаемости среды возникающие перепады давления на этапе воспламенения невелики и окислитель поступает в слой главным образом за счет диффузии. Если в системе также имеет место интенсивный межфазный теплообмен, то приемлема однотемпературная модель. В этом случае процесс воспламенения пористого слоя описывается системой уравнений:

$$\left[1 + \frac{\epsilon}{(1 - \epsilon)K_{c\rho}} \rho \right] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{Fk} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{(1 - \eta)^m \rho^m}{1 - \epsilon} \exp \frac{\theta}{1 + Ar\theta}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \frac{Le}{Fk} \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} +$$

$$+ \frac{Td}{\varepsilon}(1-\eta)^m \rho^{m-1} \exp \frac{\theta}{1+\text{Ar}\theta}, \quad (2)$$

$$\rho = \frac{1}{1+\text{Ar}\theta}, \quad (3)$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$\theta(\xi, 0) = -Ze, \quad \eta(\xi, 0) = 0, \quad (4)$$

$$\theta(0, \tau) = 0, \quad \frac{\partial \eta(0, \tau)}{\partial \xi} = 0, \quad (5)$$

$$\theta(1, \tau) = -Ze, \quad \eta(1, \tau) = 0. \quad (6)$$

$\xi = x/L$, $\tau = t/t_a$, $\theta = E(T - T_h)/RT_h^2$ — безразмерные пространственная координата, время и разогрев соответственно, $\eta = (a_0 - a)/a_0$ — глубина выгорания окислителя, где a , a_0 — текущая концентрация газообразного окислителя и его концентрация в окружающей среде, $\rho = \rho_g/\rho_g^0$ — безразмерная плотность газа, $t_a = c_s \rho_s RT_h^2 / EQk_0 (\rho_g^0)^m a_0^m \exp(-E/RT_h)$ — время адиабатической реакции при температуре горячей поверхности; $Fk = L^2 EQk_0 (\rho_g^0)^m a_0^m \exp(-E/RT_h) / \lambda_s RT_h^2$, $Ze = E(T_h - T_0)/RT_h^2$, $Td = RT_h^2 c_s \rho_s / a_0 \rho_g^0 QE$, $\text{Ar} = RT_h/E$ — параметры Франк-Каменецкого, Зельдовича, Тодеса и Аррениуса соответственно, $Le = Dc_s \rho_s / \lambda_s$ — число Льюиса, D — коэффициент диффузии окислителя, $K_{cp} = c_s \rho_s / c_g \rho_g^0$ — отношение объемных теплоемкостей фаз, ε — пористость или удельный объем газовой фазы. Размерные параметры: L — ширина пористого слоя, t_a — характерное время, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, c_s , c_g — теплоемкость конденсированной и газовой фаз, ρ_g — плотность газа, Q — тепловой эффект реакции, λ — теплопроводность, k_0 — предэкспоненциальный множитель, m — порядок реакции. Индекс s относится к параметрам твердого каркаса, g — газа, h — к параметрам на горячей поверхности, 0 — во внешней среде.

При исследовании условий теплового воспламенения слоя с позиций стационарной теории теплового взрыва Франк-Каменецкого [3] из (1)–(6) приходим к стационарной задаче:

$$\frac{d^2 \theta}{d\xi^2} + \tilde{Fk}(1-\eta)^m \rho^m \exp \frac{\theta}{1+\text{Ar}\theta} = 0, \quad (7)$$

$$\frac{d^2 \eta}{d\xi^2} + B\tilde{Fk}(1-\eta)^m \rho^{m-1} \exp \frac{\theta}{1+\text{Ar}\theta} = 0, \quad (8)$$

$$\rho = \frac{1}{1+\text{Ar}\theta}, \quad (9)$$

$$\theta(0, \tau) = 0, \quad \frac{d\eta(0, \tau)}{d\xi} = 0, \quad (10)$$

$$\theta(1, \tau) = -Ze, \quad \eta(1, \tau) = 0,$$

где $\tilde{Fk} = Fk/(1-\varepsilon)$, $B = Td(1-\varepsilon)/(\varepsilon Le)$.

Для реакции нулевого порядка ($m = 0$), когда не учитывается выгорание окислителя, в приближении $\text{Ar} = 0$ данная задача сводится к классической задаче зажигания тонкого плоскопараллельного слоя при разных температурах стенок [24]:

$$\frac{d^2 \theta}{d\xi^2} + \tilde{Fk} \exp(\theta) = 0, \quad (11)$$

$$\theta(0, \tau) = 0, \quad \theta(1, \tau) = -Ze.$$

Анализ задачи (11) на существование, количество и характер решений в области действительных чисел показал, что существуют два критических значения параметра Франк-Каменецкого \tilde{Fk}_* и \tilde{Fk}_{**} :

$$\tilde{Fk}_* = 2 \left[\frac{Ze}{2} + \ln(1 + \sqrt{1 - \exp(-Ze)}) \right]^2, \quad (12)$$

$$\tilde{Fk}_{**} = 2 \left[\frac{1}{\sqrt{A^2 - 1}} + \frac{1}{\sqrt{A^2 - \exp(-Ze)}} \right]^2, \quad (13)$$

где A — единственный положительный корень уравнения

$$\begin{aligned} (1 + \sqrt{1 - A^{-2}})(1 + \sqrt{1 - \exp(-Ze)A^{-2}}) = \\ = A^{-2} \exp \left[-\frac{Ze}{2} + \frac{1}{\sqrt{1 - A^{-2}}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{1 - \exp(-Ze)A^{-2}}} \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

При $\tilde{Fk} < \tilde{Fk}_*$ из уравнения (11) следуют два стационарных профиля температуры: высокотемпературный, с локальным максимумом, и низкотемпературный (без локального максимума) на промежутке $\xi \in [0, 1]$; устойчивым из

них является последний. При $\tilde{F}k_* < \tilde{F}k < \tilde{F}k_{**}$ уравнение (11) также имеет два стационарных профиля температур: низкотемпературный и высокотемпературный, оба характеризуются локальным максимумом на промежутке $\xi \in [0, 1]$. Устойчивым является низкотемпературный профиль. При $\tilde{F}k > \tilde{F}k_{**}$ уравнение (11) не имеет решений в области действительных чисел, что в стационарном подходе трактуется как воспламенение пористого слоя.

Таким образом, критическое значение $\tilde{F}k_{**}$ разделяет режимы стационарного прогрева слоя и режимы воспламенения. В частном случае $Ze = 0$ из (13), (14) следуют результаты стационарной теории теплового взрыва Д. А. Франк-Каменецкого [3]: $A = 1.809$ и $\tilde{F}k_{**} = 3.52$. Критические зависимости $\tilde{F}k_{**}(Ze)$ и $\tilde{F}k_*(Ze)$ представлены на рис. 2 (кривые 1, 2). Видно, что их существенное относительное различие наблюдается при небольших значениях параметра Зельдовича. При $Ze > 4$ различие уже не превышает 1 %, что позволяет использовать более простую зависимость (12) для расчета предела зажигания. Если $Ze \gg 1$, то из (12) следует результат Я. Б. Зельдовича [24], определяющий критическое значение параметра Франк-Каменецкого при несимметричном зажигании реакционноспособного слоя: $\tilde{F}k_{**}(Ze) = Ze^2/2$. Зависимости критического значения парамет-

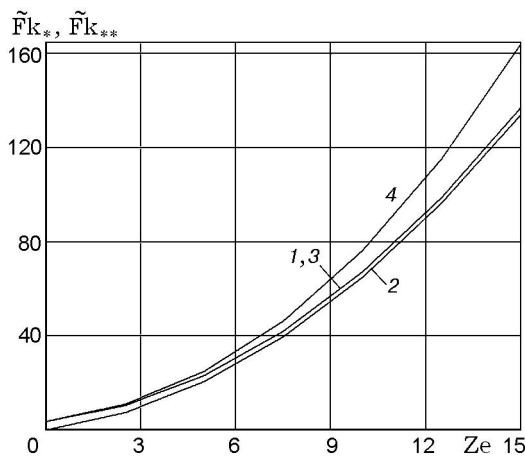


Рис. 2. Зависимости $\tilde{F}k_*(Ze)$, $\tilde{F}k_{**}(Ze)$:

$B = 0.01$, $Ag = 0$; 1 — расчет по (13), (14), 2 — расчет по (12), 3 — численное решение задачи (7)–(10) при $m = 0$, 4 — численное решение задачи (7)–(10) при $m = 1$

ра Франк-Каменецкого $\tilde{F}k_{**}(Ze)$, полученные соответственно для реакций нулевого и первого порядков из численного решения задачи (7)–(10) методом установления, также представлены на рис. 2 (кривые 3, 4). Совпадение кривых 1 и 3 подтверждает достоверность результата аналитического решения (13). Учет выгорания газообразного окислителя приводит к возрастанию критического значения параметра Франк-Каменецкого $\tilde{F}k_{**}$ (кривая 4), причем увеличение тем больше, чем выше значение параметра Зельдовича.

Для выяснения влияния диффузии и выгорания окислителя на предел и динамику процесса теплового воспламенения было проведено численное решение нестационарной задачи (1)–(6). Численное интегрирование задачи выполнялось по неявной разностной схеме (четырёхточечный шаблон типа «зонтик») методом прогонки с использованием итераций. Точность счета 1 %. Решение проводилось при следующих параметрах процесса: $m = 0$ и 1; $1 \leq Le \leq 4271$; $0 \leq Td \leq 62.74$; $K_{cp} = 1, 4271$; $0.5 \leq \varepsilon \leq 0.7$; $10 \leq Ze \leq 40$; $0 \leq Ag \leq 0.053$; $20 \leq Fk \leq 100\,000$. В частности, расчеты были выполнены для пористого торфяного слоя, размерные параметры которого взяты из [25, 26]. Пересчет на безразмерные комплексы дал: $Td = 62.74$, $Ag = 0.053$, $Ze = 11$, $K_{cp} = 4271$, $m = 1$.

Анализ результатов численного решения задачи показал, что режимы воспламенения пористого слоя при значениях параметра Франк-Каменецкого, превышающих критическое, существенно зависят от параметра Льюиса, как и в [27]. При больших значениях Le после стадии начального прогрева части пористого слоя возникает максимум температуры у горячей поверхности, который по ходу возрастания немного смещается вправо, и далее происходит воспламенение вблизи горячей поверхности. Момент воспламенения определяется по резкому и значительному росту температуры. К моменту воспламенения у горячей поверхности окислитель полностью выгорает. Возникающая волна горения может распространяться лишь в сторону холодной границы. При уменьшении значения Le точка воспламенения слоя значительно смещается от горячей поверхности. Это происходит в результате выгорания окислителя у горячей поверхности уже во время прогрева. В достаточном для воспламенения количестве он содержится лишь вблизи

холодной границы с окружающей средой. С уменьшением значения Le критическое значение параметра Франк-Каменецкого Fk_{**} , разделяющего режим прогрева и режим зажигания, и время зажигания значительно возрастают. Так, для торфа при $Le = 1025$, $\varepsilon = 0.7$ получены следующие значения критических параметров: $Fk_{**} = 37.7$, $\theta_{\max} = 0.16252$, $\xi_{\max} = 0.06$, пересчет которых на размерные величины при $T_h = 500$ К и $T_0 = 293$ К дал критическую толщину слоя, равную $L_* = 1.798$ м, максимальную температуру в слое в стационарном состоянии — $T_{\max} = 706.1$ К, место положения максимума температуры в слое от горячей стенки — $x_{\max} = 0.107$ м.

Проведенные расчеты позволили установить существенное влияние параметров Td и Le на критическое значение параметра Франк-Каменецкого Fk_{**} и на изменение температуры и глубины выгорания окислителя в пористом слое, в то время как влияние параметра Ar незначительно. На рис. 3 приведены зависимости $Fk_{**}(Td)$ (безразмерные параметры взяты для торфа) при различных значениях параметров Le и Ar . С ростом параметра Td значение Fk_{**} увеличивается, что связано с ростом выгорания окислителя в пористом слое. При уменьшении параметра Le влияние выгорания окислителя усиливается (кривые 1, 3, 4). При этом точка воспламенения в пористом слое смещается от горячей поверхности в глубь слоя и выгорание окислителя по пористому слою возрастает. Расчеты показали,

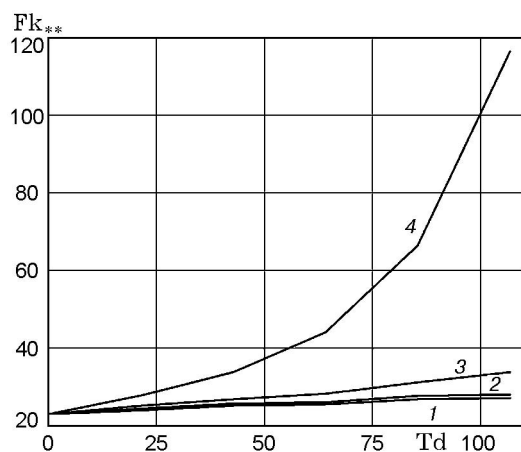


Рис. 3. Зависимость $Fk_{**}(Td)$:

$Ze = 11$, $K_{cp} = 4271$, $\varepsilon = 0.7$, $m = 1$; 1 — $Le = 4271$, $Ar = 0$; 2 — $Le = 4271$, $Ar = 0.053$; 3 — $Le = 2135.5$, $Ar = 0$; 4 — $Le = 854.2$, $Ar = 0$

что при $Td \neq 0$ существует предельное значение $Le^*(Ze, Td, m, K_{cp})$, ниже которого воспламенение не происходит ни при каких значениях параметра Fk из-за выгорания окислителя в пористом слое. Так, $Le^* = 640.65$ для значений параметров торфа $Ze = 11$, $K_{cp} = 4271$, $\varepsilon = 0.7$, $m = 1$ при $Td = 62.74$. При достаточно малых значениях $Le < Le^*(Ze, Td, m, K_{cp})$ и больших значениях Fk после прогрева слоя вблизи холодной поверхности наблюдаются периодические вспышки, после которых происходит быстрое выгорание поступившего из внешней среды окислителя и охлаждение приповерхностной области воздействием холодной границы. Для торфа при $Le < 640.65$ химическое реагирование происходит только при $Fk > 1000$ в колебательном режиме у холодной поверхности.

Наряду с диффузионным механизмом поступления окислителя в пористый слой исследован процесс теплового самовоспламенения при естественной фильтрации газообразного реагента, разбавленного инертным газом, что характерно для химического процесса с образованием конденсированных продуктов. Так же, как и для случая диффузии газообразного окислителя, левая «горячая» граница слоя предполагается газонепроницаемой. Газовая смесь поступает через правую «холодную» границу слоя под действием перепада давления, возникающего с потреблением активного газа в химическом процессе. Уравнение движения газа в пренебрежении инерционными членами приобретает вид закона Дарси с коэффициентом фильтрации, зависящим от пористости [28]. Предполагается, что скорость тепловыделения до момента воспламенения зависит от плотности активного газового компонента по первому порядку ($m = 1$) и не зависит от выгорания конденсированной фазы, продукты химического процесса твердофазные, но пористость среды остается постоянной. Отношение парциальных плотностей активного и инертного компонентов в исходной газовой смеси и во внешней среде равно 1. Математическая постановка задачи в безразмерной форме имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = \frac{1}{Fk} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \xi^2} + \frac{\rho_a}{1 - \varepsilon} \exp \frac{\theta_1}{1 + Ar \theta_1} - B_1 \rho_2 (\theta_1 - \theta_2),$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} + V_g \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi} = B_2 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} (\theta_1 - \theta_2),$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho_i V_g)}{\partial \xi} = 0,$$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho_a V_g)}{\partial \xi} = -\text{Td} \rho_a \exp \frac{\theta_1}{1 + \text{Ar} \theta_1},$$

$$\rho_2 = \rho_a + \rho_i,$$

$$P = (\rho_a + M \rho_i)(1 + \text{Ar} \theta_2),$$

$$V_g = -\frac{\text{Pe}_f}{\text{Fk}} \frac{\varepsilon^2}{(1 - \varepsilon)^2} \frac{\partial P}{\partial \xi},$$

граничные условия:

$$\xi = 0: \quad \theta_1 = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial \xi} = 0,$$

$$\xi = 1: \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = -\text{Bi}(\theta_1 + \text{Ze}),$$

$$\theta_2 = -\text{Ze}, \quad \rho_a = \rho_i = 0.5 \quad (V_g < 0),$$

начальные условия:

$$\tau = 0: \quad \theta_1 = -\text{Ze}, \quad \theta_2 = -\text{Ze}, \quad \rho_a = \rho_i = 0.5.$$

Здесь введены безразмерные параметры, аналогичные предыдущей задаче:

$$\theta_j = \frac{T_j - T_h}{RT_h^2} E; \quad \tau = \frac{t}{t_a}; \quad \xi = \frac{x}{L}; \quad \rho_a = \frac{\rho_g a}{\rho_g^0};$$

$$\rho_i = \frac{\rho_g i}{\rho_g^0}; \quad p_* = \frac{\rho_g^0 RT_h}{M_a}; \quad P = \frac{p}{p_*}; \quad V_g = \frac{v_g t_a}{L};$$

$$t_a = \frac{c_s \rho_s RT_h^2}{EQ k_0 \rho_g^0 a_0} \exp \frac{E}{RT_h}; \quad \text{Td} = \frac{c_s \rho_s RT_h^2}{a_0 \rho_g^0 QE};$$

$$B_1 = \frac{\alpha t_a}{c_s \rho_s}; \quad B_2 = \frac{\alpha t_a}{c_g \rho_g^0}; \quad M = \frac{M_i}{M_a};$$

$$\text{Bi} = \frac{\alpha L}{\lambda_s}; \quad \text{Pe}_f = \frac{k_f c_s \rho_s p_*}{\lambda_s}; \quad \text{Ze} = \frac{E(T_h - T_0)}{RT_h^2};$$

$$\text{Ar} = \frac{RT_h}{E}; \quad \text{Fk} = \frac{L^2 EQ k_0 \rho_g^0 a_0}{\lambda_s RT_h^2} \exp \left(-\frac{E}{RT_h} \right).$$

Индексы $j = 1, 2$ соответствуют конденсированной и газовой фазам; M_a, M_i — молекулярные массы активного и инертного компонентов газовой смеси; p — давление; v_g — скорость газа; α — коэффициент межфазного теплообмена; k_f — коэффициент фильтрации в законе Дарси.

Двухтемпературная постановка задачи отражает отличие полей температур в газе и каркасе на стадии воспламенения. Параметр Bi выбран равным 1000, что примерно соответствует заданию граничного условия первого рода до момента воспламенения. Для решения уравнения теплопроводности применялась неявная разностная схема, а для газодинамических уравнений — явная с разностями против потока. Основная цель решения задачи состояла в определении критического значения параметра Франк-Каменецкого, разделяющего различные режимы процесса. Расчеты проводились при следующих значениях параметров: $\text{Td} = 0.05$; $\text{Ar} = 0.05$; $\varepsilon = 0.4$; $B_1 = 0.03$; $B_2 = 3$; $\text{Pe}_f = 1 \div 10$; $\text{Ze} = 0 \div 13$.

Численное решение задачи показало сильную зависимость закономерностей реагирования пористого слоя от его фильтрационных свойств. Обнаружено четыре основных режима процесса при фильтрации окислителя через холодную границу: стационарный, тепловой взрыв, пульсирующий и режим фронтального выгорания окислителя. Система переходит в стационарное состояние с установившимися распределениями температур и концентраций при $\text{Fk} < \text{Fk}_{**}$. Критические значения параметра Франк-Каменецкого в зависимости от параметра Зельдовича при различных параметрах Пекле представлены на рис. 4 (кривые 1 и 2). При $\text{Fk} \geq \text{Fk}_{**}$ реализуется один из трех оставшихся режимов: тепловой взрыв, пульсирующий или режим фронтального выгорания окислителя. Возможность их реализации зави-

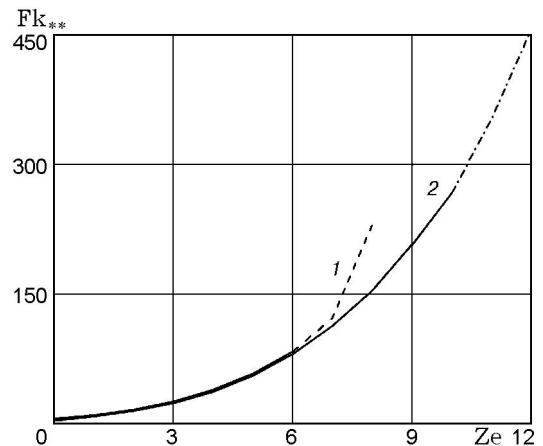


Рис. 4. Зависимость $\text{Fk}_{**}(\text{Ze})$:

$\text{Td} = 0.05$, $\text{Ar} = 0.05$, $\varepsilon = 0.4$, $B_1 = 0.03$, $B_2 = 3$;
1 — $\text{Pe}_f = 10$, 2 — $\text{Pe}_f = 100$

сит от параметров Ze и Pe_f . Тепловой взрыв с сильной динамикой температуры наблюдается только при малых значениях параметра Ze и при $Fk \geq Fk_{**}$, что соответствует области выше сплошной части кривых 1 и 2 на рис. 4. В зависимости от значения Pe_f увеличение параметра Ze ($Ze > 6$) приводит к установлению пульсирующего (область выше штриховой части кривой 1 на рис. 4) или фронтального режима ($Ze > 10$) (область выше штрихпунктирной части кривой 2). В пульсирующем режиме наблюдаются периодические колебания температуры по времени вблизи некоторого стационарного профиля, максимальная амплитуда колебаний температуры — в центре слоя, ближе к холодной газопроницаемой границе. Диапазон колебаний не превышает 2–3 характерных интервалов температур. Аналогичные колебания с небольшими амплитудами имеют место и для концентраций газовых компонентов.

Увеличение газопроницаемости ($Pe_f = 100$) приводит к расширению области теплового взрыва по параметру Зельдовича (см. рис. 4). Здесь границей теплового взрыва является граница фронтальных режимов выгорания окислителя $Ze \approx 10$. В этом режиме после предварительного прогрева вблизи горячей газонепроницаемой границы начинается интенсивное выгорание окислителя и волна химического превращения распространяется к холодной границе. Разогрев во фронте в отличие от теплового взрыва не превышает 4–7 характерных интервалов температур и сохраняет постоянство на большей части пористого слоя. Вместо расходуемого в химической реакции окислителя поры заполняются инертным газом. После достижения фронтом холодной границы устанавливается стационарный режим превращения. Весь окислитель, фильтрующийся в слой, реагирует вблизи холодной границы.

При уменьшении параметра Pe_f область теплового взрыва уменьшается, и при достаточно малых Pe_f тепловой взрыв вырождается. Так, при выбранных параметрах системы при $Pe_f < 1$ тепловой взрыв невозможен даже при $Ze = 0$. В этом случае в зависимости от параметра Fk реализуется стационарный или пульсирующий режим.

Во всех описанных режимах на начальном этапе прогрева градиент давления на холодной границе отрицательный, что вызывает истечение газа во внешнюю среду. С потреблением активного компонента в химической ре-

акции давление в слое падает (вблизи горячей границы более значительно) и градиент давления становится положительным, обеспечивая поступление газовой смеси через правую границу. В этом промежутке времени распределение давления немонотонно. Возможность поступления газа через горячую границу изменяет критические условия воспламенения, прежде всего для слоев с высокой газопроницаемостью. Однако развитие процесса воспламенения в этом случае более сложное. Потребление активного газа вблизи горячей границы происходит на фоне накопления инертной газовой составляющей, препятствующей поступлению активного реагента в прогретую область.

В заключение сформулируем основные выводы работы.

- Проведено исследование условий теплового самовоспламенения реакционноспособного пористого слоя, когда на одной поверхности слоя поддерживается высокая температура, на другой — низкая, а окислитель в слой поступает через холодную поверхность. Предел самовоспламенения слоя определяет критическое значение параметра Франк-Каменецкого Fk_{**} , которое зависит от значений параметров Зельдовича и Тодеса (Ze, Td) и параметра, определяющего поступление окислителя в слой: Le или Pe_f .
- Из решения стационарной задачи аналитически получена зависимость $Fk_{**}(Ze)$ для случая реакций нулевого порядка по газообразному окислителю.
- Проанализировано влияние диффузии газообразного окислителя и естественной фильтрации газа со стороны холодной стенки на режимы и предел самовоспламенения. При ограниченной диффузии и конечной степени расхода газообразного окислителя наблюдается сильная зависимость критического значения Fk_{**} от параметров Льюиса и Тодеса. При этом точка воспламенения может смещаться от горячей стенки к холодной. Установлено, что существует предельное значение параметра Льюиса $Le_*(Ze, Td)$, ниже которого процесс самовоспламенения невозможен, а при больших значениях параметра Fk периодически по мере поступления окислителя происходят вспышки вблизи холодной стенки.
- Реагирование пористого слоя при естественной фильтрации газообразного окислителя, разбавленного инертным газом, возможно в одном из четырех режимов: стационарном, пуль-

сирующем, фронтальном или теплового взрыва. Критическое значение Fk_{**} , разделяющее стационарный режим и один из трех нестационарных режимов, зависит от параметров Ze и Pe_f . С уменьшением параметра Pe_f область существования теплового взрыва сужается вплоть до возможного его вырождения. С увеличением параметра Ze тепловой взрыв сменяется пульсирующим ($Pe_f = 10$) или фронтальным ($Pe_f = 100$) режимом. Увеличение фильтрации окислителя облегчает процесс самовоспламенения.

Авторы благодарят В. Г. Горбаня за проведение некоторых расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. М.: ОНТИ, 1936.
2. Семенов Н. Н. К теории процессов горения // Журн. рус. физ.-хим. о-ва. Физика. 1928. Т. 60. С. 241–250.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 3-е изд. М.: Наука, 1987. С. 491.
4. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г. Теория теплового взрыва: от Н. Н. Семенова до наших дней // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 6. С. 3–44.
5. Зельдович Я. Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13, вып. 2. С. 163–168.
6. Еремин Е. А., Колесников А. К. К стационарной теории теплового взрыва // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 131–135.
7. Колесников А. К. Тепловой взрыв в слое с границами разной температуры при поперечном движении реагента // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 3. С. 64–65.
8. Коловертных Н. Е., Худяев С. И., Штейнберг А. С. Характерные режимы экзотермического реагирования в системе пористое тело — газ // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 4. С. 67–75.
9. Коловертных Н. Е., Улыбин В. Б., Худяев С. И., Штейнберг А. С. К анализу режимов экзотермического превращения в пористом слое с диффузионным подводом газообразного реагента // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 1. С. 72–79.
10. Takeno T., Sato K. Effect of oxygen diffusion on ignition and extinction of self-heating porous bodies // Combust. Flame. 1980. V. 38, N 1. P. 75–87.
11. Дик И. Г. Стационарные режимы неизотермических химических реакций в пористом слое // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 6. С. 63–66.
12. Селезнев А. А., Крекнин Д. А., Максименко М. Р. Расчет критических условий при экзотермической реакции с пористым телом // Хим. физика. 1987. Т. 6, № 4. С. 538–542.
13. Жукова Л. А., Худяев С. И. О методе усреднения в расчетах экзотермической реакции в системе пористое тело — газ // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 3. С. 47–53.
14. Матюхина О. В., Бабушок В. И. Диффузионное самонагревание слоя угля // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 6. С. 3–11.
15. Бабушок В. И., Гольдштейн В. М., Романов А. С., Бабкин В. С. Тепловое воспламенение в инертной пористой среде // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 4. С. 3–10.
16. Буркина Р. С., Рогачева Е. Г. Особенности теплового взрыва в пористом слое при диффузии газообразного реагента // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 2. С. 100–107.
17. Шкадинский К. Г., Озерковская Н. И. Тепловой взрыв в системах «пористая среда — газовый реагент — твердый продукт» // Докл. АН. 2000. Т. 373, № 1. С. 69–72.
18. Шкадинский К. Г., Озерковская Н. И., Мержанов А. Г. Постиндукционные процессы при тепловом взрыве в системах «пористая среда — газовый реагент — твердый продукт» // Докл. РАН. 2001. Т. 381, № 6. С. 763–769.
19. Мержанов А. Г., Озерковская Н. И., Шкадинский К. Г. Тепловой взрыв как технологический прием высокотемпературного синтеза в неорганических системах (теория) // Хим. физика. 2004. Т. 23, № 8. С. 67–74.
20. Озерковская Н. И., Шкадинский К. Г. Тепловой взрыв в системах «пористый состав + газовый реагент + твердый продукт» при фильтрационном продуве газа // XIII симпозиум по горению и взрыву. Черноголовка, 7–11 февраля 2005 г. CD.
21. Vaganov D. A., Samoilenko N. G., Bloschenko V. N., Shteinberg V. G., Manelis G. V. Peculiarities of ignition of porous systems for natural filtration of a gaseous oxidant // Combust. Flame. 2001. V. 126. P. 1803–1809.
22. Пивушков А. В., Перегудов Н. Г., Самойленко Н. Г. Режимы воспламенения гетерогенных систем // Хим. физика. 2005. Т. 24, № 2. С. 82–87.
23. Пивушков А. В., Перегудов Н. И., Самойленко Н. Г. Закономерности воспламенения пористого горючего при вынужденной фильтрации газообразного окислителя // XIII симпозиум по горению и взрыву, Черноголовка, 7–11 февраля 2005 г. CD.
24. Зельдович Я. Б. Теория зажигания накаленной поверхностью // ЖЭТФ. 1939. Т. 9, № 12. С. 1530–1534.
25. Конев Э. Ф. Физические основы горения растительных материалов. Новосибирск: Наука, 1977.

26. **Anthony E. J., Greaney D.** The safety of hot self heating materials // *Combust. Sci. Technol.* 1979. N 1. P. 79–85.
27. **Буркина Р. С., Горбань В. Г.** Влияние диффузии газообразного окислителя на процесс зажигания реакционноспособного пористого слоя // *Физика и химия высокоэнергетических систем: Докл. конф. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. С. 61–62.*
28. **Прокофьев В. Г., Смоляков В. К.** Влияние структурных факторов на нестационарные режимы горения безгазовых систем // *Физика горения и взрыва.* 2003. Т. 39, № 2. С. 56–66.

Поступила в редакцию 28/VI 2007 г.
