

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Д. А. Ваганов, Е. Н. Шатунова, Н. И. Перегудов, Н. Г. Самойленко

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, sam@icp.ac.ru

Показана возможность принципиально различного качественного поведения горючих пористых веществ в условиях вынужденной фильтрации: самоускоряющийся взрывоподобный рост температуры (воспламенение) либо плавное, лишенное заметных особенностей нарастание разогрева. Установлены комплексы параметров, значения которых определяют тот или иной тип поведения. Рассчитаны зависимости критического расхода газа от толщины слоя. Определены периоды индукции.

Ключевые слова: воспламенение, фильтрационное горение, период индукции, математическое моделирование.

Взаимодействие пористого горючего с газообразным окислителем, подводимым фильтрацией из окружающей среды, приводит к установлению режима фильтрационного горения [1]: поступающий окислитель расходуется в узкой (по сравнению с другими характерными участками) зоне реакции, которая перемещается вглубь слоя со скоростью u_f , однозначно определяемой подводом окислителя. Структура и параметры установившейся волны определяются отношением δ теплоемкостей стехиометрических количеств поступающего газа и исходного конденсированного вещества [2]. Причем при $\delta < 1$ скорость переноса тепла фильтрацией меньше скорости перемещения зоны реакции и выделившееся тепло скапливается в основном за волной, а при $\delta > 1$ скорость фильтрационного переноса тепла больше скорости волны горения и тепло собирается перед волной [3]. Устанавливающийся в волне предельный максимальный разогрев превышает адиабатический разогрев ΔT_{ad} , а именно: $\Delta T_{max} = \Delta T_{ad}(1+\delta)/|\delta-1|$. Чем ближе к единице значение δ , тем выше достигаемый разогрев. При $\delta = 1$ максимальный разогрев в волне и вовсе оказывается неограниченным [4].

Собственно фильтрационное горение не связано с наличием теплового ускорения, такая же структура развивается и без него. Но наличие самоускорения придает процессу возбуждения фильтрационного горения характерные для самовоспламенения черты. Некоторые иллюстрирующие это результаты приведены в

настоящей работе.

Простейшая математическая модель фильтрационного горения слоя капиллярно-пористого горючего, через который движется поток содержащего окислитель газа, состоит из одномерных уравнений сохранения энергии и компонентов. Уравнение теплопроводности (сохранения энергии) имеет вид

$$\rho_s c_s \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g u c_g \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q_{ox} W, \quad 0 < z < l. \quad (1)$$

Здесь t — время; z и l — продольная координата и толщина слоя пористого горючего; T — температура, одна и та же для конденсированного каркаса и находящегося в порах газа (внутренняя структура вещества предполагается для этого достаточно развитой); ρ_s и c_s — плотность и удельная теплоемкость конденсированного вещества; ρ_g и c_g — плотность и удельная теплоемкость газа; u — эффективная скорость фильтрации (объем газа, пересекающего единицу площади поперечного сечения за единицу времени); λ — теплопроводность; Q_{ox} — тепловой эффект, рассчитанный на единицу массы окислителя (предполагается, что имеет место единственная реакция); W — скорость расходования газообразного окислителя (именно это значение обычно измеряется в эксперименте). Граничные условия:

$$\begin{aligned} z = 0: \quad & \rho_g u c_g T - \lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \rho_g^0 u_0 c_g^0 T_0, \\ z = l: \quad & -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \end{aligned}$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (код проекта 355-97).

где $m \equiv \rho_g^0 u_0$ — заданная (рассматривается случай вынужденной фильтрации) масса газа, поступающего в слой через единицу площади поверхности за единицу времени; ρ_g^0 и c_g^0 — плотность и удельная теплоемкость газа в окружающей среде (тем же индексом будут обозначаться и исходные значения параметров конденсированной фазы). Температура слоя в начальный момент полагается равной температуре окружающей среды T_0 .

Для скорости реакции W , принимая аррениусовскую температурную зависимость и первые порядки по окислителю и горючему, имеем

$$W = \rho_g a_{ox} k(T) f(\eta), \quad (2)$$

где a_{ox} — массовая доля окислителя в газовой фазе; $k(T) = k^0 \exp(-E/RT)$ — эффективная константа скорости реакции, k^0 — предэкспонент, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная; η — глубина превращения (степень выгорания пористого каркаса), зависимость от нее скорости реакции, пропорциональной площади межфазной поверхности в единице объема, может оказаться довольно сложной и учитывается безразмерной функцией f такой, что $f(0) = 1$ и $f \rightarrow 0$ при $\eta \rightarrow 1$. (В расчетах для определенности использовалась линейная зависимость $f(\eta) = 1 - \eta$. Это не влияет на степень общности результатов, так как рассматриваемый процесс реализуется при достаточно малых значениях η , при которых еще $f(\eta) \approx 1$.) В этом случае скорость изменения глубины превращения горючего описывается уравнением

$$\frac{d\eta}{dt} \equiv \frac{W}{\rho_s^0 \Omega} = \frac{f(\eta)}{t_f} \frac{\rho_g a_{ox}}{\rho_g^0 a_{ox}^0} \exp \frac{\theta}{1 + \theta/B},$$

где

$$\frac{1}{t_f} \equiv \frac{\rho_g^0}{\Omega \rho_s^0} a_{ox}^0 k(T_0). \quad (3)$$

Здесь t_f — характерное время превращения конденсированного горючего при составе газа и температуре, соответствующих окружающей атмосфере; Ω — отношение массы газообразного окислителя к стехиометрической массе исходного конденсированного вещества; a_{ox}^0 — концентрация окислителя в окружающей среде; $B \equiv E/RT_0$ — безразмерный параметр, характеризующий температурную чувствительность реакции; $\theta \equiv B(T - T_0)/T_0$ — безразмерный разогрев.

Способность системы к тепловому самоускорению обеспечивают [5] условия

$$B \gg 1, \quad \Gamma \equiv B \Delta T_{ad}/T_0 \gg 1, \quad (4)$$

где параметр Γ показывает соотношение адиабатического разогрева и характеристического интервала $\Delta T \approx T_0/B$, вызывающего увеличение скорости реакции в e раз; в дальнейшем условия (4) будем полагать заведомо выполненными.

Значительные различия плотностей газовой и конденсированной фаз приводят к тому, что процессы в газовой фазе успевают подстраиваться под текущие параметры конденсированной фазы, и начальное распределение параметров в газе оказывается несущественным. Значения отношения теплоемкостей стехиометрических количеств поступающего газа и исходного конденсированного вещества, скорости установившейся волны фильтрационно-горения и адиабатического разогрева, характеризующие свойства волны горения, определяются следующими соотношениями:

$$\delta = \frac{\Omega c_g^0}{a_{ox}^0 c_s^0}, \quad u_f = \frac{m a_{ox}^0}{\Omega \rho_s^0}, \quad \Delta T_{ad} = \frac{\Omega Q_{ox}}{(1 + \delta) c_s^0},$$

Основные расчеты проведены со значениями $B = 35$ (при $T_0 \approx 300$ К этому соответствует $E \approx 21$ ккал/моль), $\Gamma = 100$. Изменение параметра δ в весьма широком интервале значений ($10^{-2} \div 10^2$) оказало лишь незначительное воздействие на исследуемые закономерности (роль параметра δ становится важной позднее, уже на стадии создания развитой структуры волны фильтрационно-горения).

На рис. 1 приведены характерные зависимости максимального безразмерного разогрева от времени. Эти данные получены при столь большой толщине слоя горючего, что дальнейшее ее увеличение уже не влияет на рассматриваемые закономерности. Кривые на рис. 1 различаются значением параметра Λ , учитывающего влияние теплопроводности:

$$\Lambda \equiv \frac{\lambda/\rho_s^0 c_s^0}{(1 + \delta) \Gamma t_f u_f^2}.$$

Этот параметр можно рассматривать как отношение характерного времени тепловыделения $t_* = t_f/(1 + \delta)\Gamma$ к характерному времени тепловой релаксации зоны реакции $t_D =$

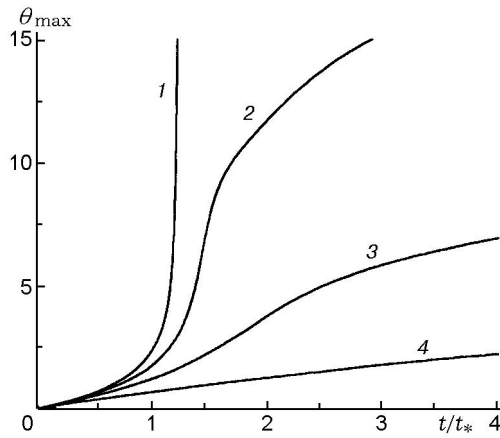


Рис. 1. Зависимость безразмерного максимального разогрева от времени при предельно больших толщинах слоя ($B = 35$, $\Gamma = 100$, $\delta = 1$, $l/l_f = 1000$):

Λ : 1 — 10^{-3} ; 2 — 0,01; 3 — 0,1; 4 — 1,0

$l_f^2 \rho_s^0 c_s^0 / \lambda$, где $l_f = u_f t_f \equiv u_0 / k(T_0)$ — характерный размер зоны реакции: если пренебречь изменениями скорости фильтрации и параметров конденсированного вещества, то концентрация окислителя будет $a_{ox} = a_{ox}^0 \exp(-z/l_f)$. Удачность выбора безразмерного параметра подтверждается тем, что положения кривых, отвечающих при данном значении Λ разным значениям других параметров практически не различались.

Рис. 1 иллюстрирует возможность принципиально различного качественного поведения зависимости максимального безразмерного разогрева от времени. При достаточно малой теплопроводности горючего (кривые 1 и 2) наблюдается резко ускоряющееся, взрывоподобное нарастание разогрева, которое естественно было бы увязать с понятием самовоспламенения, а при большой теплопроводности (кривые 3, 4) происходит лишь плавное, лишенное заметных особенностей нарастание разогрева.

Влияние толщины слоя на закономерности разогрева при разных значениях Λ отражено на рис. 2 и 3.

В случае малой теплопроводности горючего (см. рис. 2) на ранних стадиях воспламенения можно пренебречь изменениями параметров и, кроме того, ограничиться рассмотрением расстояний $z \ll l_f$, на которых концентрация окислителя близка еще к значению в окружающей среде. В этом случае из общего уравнения (1) с учетом (2) и (3) получаем уравнение для нахождения безразмерного разогрева в

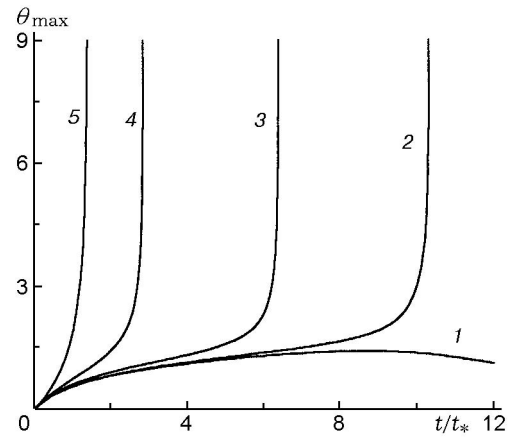


Рис. 2. Зависимость безразмерного максимального разогрева от времени для разных толщин слоя при $\Lambda = 10^{-4}$ ($B = 35$, $\Gamma = 100$, $\delta = 1$):

l/l_* : 1 — 0,45; 2 — 0,45 (значения l , соответствующие кривым 1 и 2, различаются лишь в четвертом знаке); 3 — 0,48; 4 — 0,60; 5 — 10^5

отсутствие теплопроводности:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + u_f \delta \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{(1 + \delta)\Gamma}{t_f} \exp \frac{\theta}{1 + \theta/B},$$

где $\theta \equiv 0$ при $t = 0$. Левая часть этого уравнения описывает процесс простого перемещения в пространстве со скоростью $u_* = u_f \delta$, а правая — указывает, что в движущихся с такой скоростью точках значение температуры оказывается однозначной функцией времени смещения, причем точно такой же, как в адиабатическом тепловом взрыве [5] систем с тем же значением параметра B и надлежащим тепловым эффектом. Для времени задержки воспламенения (т. е. достижения высоких значений безразмерного разогрева) при $B \gg 1$ получаем значение $t \approx t_*$, где

$$t_* \equiv \frac{t_f}{(1 + \delta)\Gamma}. \quad (5)$$

Воспламенение, определяемое как резкий рост температуры, произошло бы на расстоянии от входа, равном

$$l_* \approx u_* t_* \equiv \frac{m a_{ox}^0}{\Omega \rho_s^0} \frac{t_f \delta}{(1 + \delta)\Gamma}, \quad (6)$$

а так как $l_* k(T_0)/u = \delta/(1 + \delta)\Gamma$, то тем самым при $\Gamma \gg 1$ действительно выполняется условие $l_* \ll l_f$. При толщине слоя меньше критического $l_{cr} \approx l_*$ максимальный разогрев не превышает значений $\theta \approx 1$ и воспламенение отсутствует

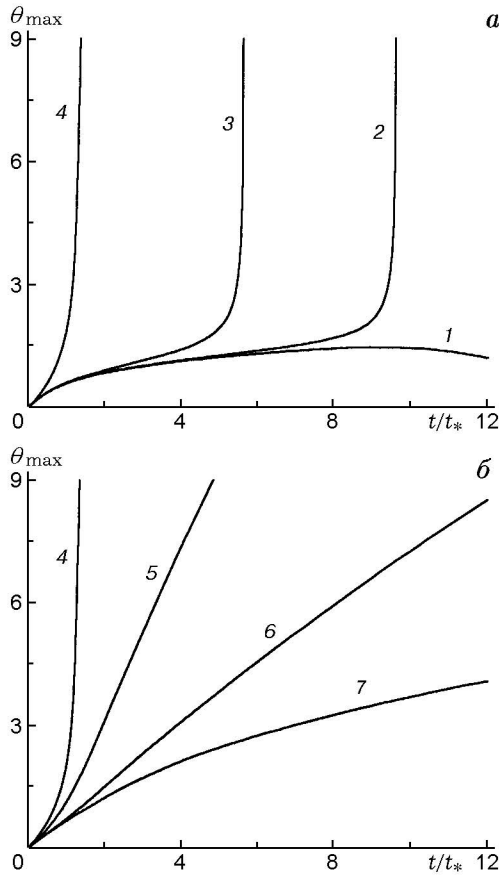


Рис. 3. Зависимость безразмерного максимального разогрева от времени для разных толщин слоя при $\Lambda = 1$ ($B = 35$; $\Gamma = 100$; $\delta = 1$):
 а — l/l_* : 1 — 0,440; 2 — 0,442; 3 — 0,456; 4 — 5;
 б — l/l_* : 4 — 5; 5 — 100; 6 — 300; 7 — 10^4

(кривая 1 на рис. 2). Воспламенение возможно, если $l > l_{cr}$, и действительно происходит с почти одним и тем же временем задержки $t \approx t_*$ (кривые 4, 5), а отклонения наблюдаются лишь вблизи предела (кривые 2, 3).

При большой теплопроводности горючего процесс происходит иначе. Интегрируя уравнение (1) по толщине слоя и считая, ввиду высокой теплопроводности, температуру одинаковой по пространству, а также пренебрегая по-прежнему отклонениями параметров среды от исходных значений, имеем

$$l\rho_s c_s \frac{dT}{dt} = Q_{ox} \int_0^l W dz - mc_g^0(T - T_0). \quad (7)$$

При малых толщинах ($l \ll l_f$ или, иначе, при достаточно больших расходах), когда концент-

рация окислителя практически неизменна по толщине слоя ($a_{ox} \approx a_{ox}^0$) и, следовательно, одинакова и скорость реакции, интегральная скорость реакции с учетом формул (2) и (3) определяется соотношением

$$\int_0^l W dz \approx \rho_g^0 a_{ox}^0 k(T)l \equiv \frac{l\rho_s^0 \Omega}{t_f} \exp \frac{\theta}{1 + \theta/B}.$$

Подставляя это выражение в (7) и используя обозначения (5) и (6), получаем уравнение для нахождения безразмерного разогрева

$$t_* \frac{d\theta}{dt} = \exp \frac{\theta}{1 + \theta/B} - \frac{l_*}{l} \theta,$$

в точности совпадающее с основным уравнением теории теплового взрыва, допускающим, как известно [5], неограниченный рост разогрева лишь при $l > l_{cr} \approx l_*/e$. Как показывают данные рис. 3, с приближением к пределу время задержки воспламенения заметно возрастает (кривая 2), но на удалении по-прежнему $t/t_* \approx 1$ (кривая 4).

С дальнейшим увеличением толщины слоя (или уменьшением расхода) интегральная по толщине слоя скорость реакции неуклонно приближается к очевидному верхнему пределу — величине поступающего в слой потока окислителя. Уравнение (7) приобретает вид

$$l\rho_s c_s \frac{dT}{dt} = Q_{ox} m a_{ox}^0 - mc_g^0(T - T_0).$$

В результате для разогрева получаем

$$T - T_0 = \Delta T_{ad} \frac{1 + \delta}{\delta} \left\{ 1 - \exp \left(-t \frac{u_f}{l} \delta \right) \right\}, \quad t < \frac{l}{u_f}.$$

Подобная зависимость, как и представленные на рис. 3, б кривые 6 и 7, лишена тех качественных особенностей, которые ассоциируются обычно с воспламенением.

Приведенный выше анализ зависимостей «разогрев — время» от расхода газа m показал, что и при больших, и при малых значениях теплопроводности существует такой критический расход m_{cr} , превышение которого сопровождается резкой сменой режима от самовоспламенения к его отсутствию. Критическим является такое значение расхода газа, при котором толщина слоя l совпадает с необходимым для воспламенения расстоянием l_{cr} . Полагая $l = l_{cr}$, из (6) находим, что при малой теплопроводности (очень большие толщины слоя),

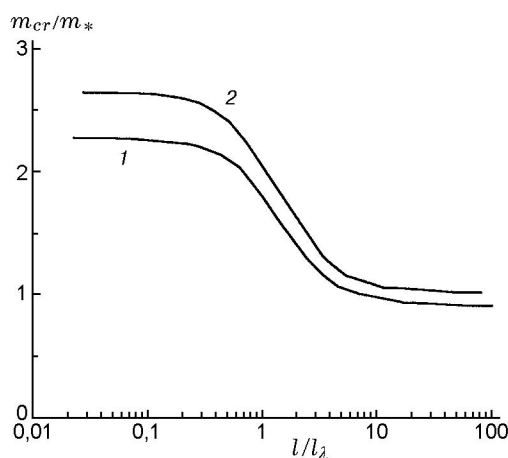


Рис. 4. Зависимость критического расхода газа от толщины слоя ($\delta = 1$):

1 — $B = 35$, $\Gamma = 100$; 2 — $B = 100$, $\Gamma = 1000$

когда $l_{cr} \approx l_*$, это условие реализуется при $m_{cr} \approx m_*$, где

$$m_* = \frac{\rho_s^0 l}{t_f} \frac{\Omega}{a_{ox}^0} \frac{(1 + \delta)\Gamma}{\delta}.$$

При большой теплопроводности (малых толщинах), когда $l_{cr} \approx l_*/e$, имеем $m_{cr}/m_* \approx e$. Значение m_{cr} в каждом конкретном случае определяется отношением l/l_λ , где

$$l_\lambda^2 \equiv \frac{\lambda}{\rho_s^0 c_s^0} \frac{t_f}{(1 + \delta)\Gamma}.$$

Результаты расчетов, представленные на рис. 4, показывают, что середине переходной области (между указанными выше предельными значениями m_{cr}) довольно точно соответствуют значения $l/l_\lambda \approx 1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988.
2. Алдушин А. П., Сеплярский Б. С. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241, № 1. С. 72–75.
3. Алдушин А. П., Сеплярский Б. С. Инверсия структуры волны горения в пористой среде при продуве газа // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249, № 3. С. 585–589.
4. Алдушин А. П., Руманов И. Э. Распространение волны «сверхадиабатического» фильтрационного горения в условиях максимальной концентрации тепла в зоне реакции // Докл. АН СССР. 1998. Т. 361, № 6. С. 775–778.
5. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Изд-во АН СССР, 1947; 2-е изд. — М.: Наука, 1967; 3-е изд. — М.: Наука, 1987.

Поступила в редакцию 27/VII 2001 г.