

**САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ГАЗА
ПЕРЕД ФРОНТОМ ПЛАМЕНИ В ЗАКРЫТОМ СОСУДЕ**

*И. К. Сеначин, В. С. Бабкин
(Новосибирск)*

1. В обычной постановке задачи о сгорании гомогенной газовой смеси в закрытом сосуде предполагается, что скорость химической реакции в свежей смеси равна нулю при начальной температуре и в процессе горения [1]. Однако весьма высокие значения температур и давлений, достигаемые при горении, позволяют в определенных условиях допустить возможность протекания заметной химической реакции и развития теплового самовоспламенения перед фронтом пламени. Некоторые теоретические аспекты этого явления рассматривались в [2, 3]. В настоящей работе анализируются особенности явления и условия его реализации на конкретном примере метано-воздушной смеси.

Как известно, при горении газа в закрытом сосуде давление и температура свежей смеси перед фронтом пламени в результате адиабатического сжатия непрерывно растут во времени до полного сгорания смеси. Особенность этого процесса в том, что наиболее крутой подъем температуры и давления происходит на заключительной стадии горения. Характерное время этой стадии зависит от кинетических и термодинамических параметров смеси, и, как правило, существенно меньше полного времени горения. Экспоненциальная зависимость периода индукции от температуры, с одной стороны, и непрерывный подъем температуры и давления с другой, приводят к резкому увеличению скорости химической реакции. Это обстоятельство позволяет при определении момента самовоспламенения пренебречь выгоранием смеси за период индукции, а после периода индукции считать, что процесс горения завершается почти мгновенно.

Другой характерной чертой самовоспламенения в рассматриваемой задаче является незначительное влияние теплоотвода, играющего решающую роль в классической задаче о тепловом взрыве. Здесь конкурирующим фактором является не теплопотери, а процесс фронтального горения: возможность самовоспламенения определяется тем, какое из событий произошло раньше — сгорание смеси во фронте пламени или объемное сгорание в режиме самовоспламенения. Эту особенность явления можно рассматривать как некоторую аналогию известного положения динамических режимов теплового взрыва: принципиальную обусловленность существования критических условий наличием выгорания вещества, в данном случае — выгоранием вещества во фронте пламени.

2. Будем рассматривать распространение тонкого ламинарного одномерного пламени в закрытом сосуде. Пламя инициируется точечным ($k=3$), линейным ($k=2$) или плоским ($k=1$) источником зажигания. В процессе горения остаются постоянными теплоемкости и молекулярные массы свежего газа и продуктов сгорания. Постоянное по всему объему давление изменяется только во времени. Скорость объемной химической реакции в свежей смеси отлична от нуля и увеличивается

по мере сгорания и повышения температуры свежего газа в результате адиабатического сжатия.

Система уравнений, описывающих процесс, включает: уравнение энергии свежего газа

$$d\Theta/d\tau = (\gamma - 1)/\gamma \cdot \Theta/\pi \cdot d\pi/d\tau + (\pi_e - 1)/\gamma \cdot d\eta/d\tau, \quad (1)$$

уравнение состояния газа перед фронтом пламени

$$\pi\omega = (1 - n_b)\Theta, \quad (2)$$

соотношение Льюиса и Эльбе

$$\pi = 1 + n_b(\pi_e - 1), \quad (3)$$

уравнение массовой скорости горения

$$dn_b/d\tau = kS_r\pi/\Theta \cdot (1 - \omega)^{(k-1)/k}, \quad (4)$$

зависимость нормальной скорости пламени от давления и температуры [4]

$$S_r = \pi^n \Theta^m, \quad (5)$$

уравнение кинетики химической реакции¹

$$d\eta/d\tau = u_i[(1 - n_b)/\omega]^{v-1} \exp[(\Theta - 1)/\beta_i\Theta] \quad (6)$$

с начальными условиями $\tau = 0$: $\pi = 1$, $\Theta = 1$, $\omega = 1$, $n_b = 0$, $\eta = 0$.

В систему уравнений (1)–(6) входят: безразмерные переменные $\Theta = T_u/T_i$ — температура; $\pi = p/p_i$ — давление; $\omega = V_u/V_i$ — объем; $n_b = m_b/m_i$ — массовая доля продуктов горения; $S_r = S_u/S_{ui}$ — нормальная скорость пламени; η — степень превращения; $\tau = S_{ui}t/a$ — время; параметры процесса: $\gamma = c_p/c_v$, $\pi_e = 1 + Q_v/(c_v T_i)$, $\beta_i = RT_i/E$, $u_i = ak_0/S_{ui} \cdot (p_i r_i / RT_i)^{v-1} \exp(-1/\beta_i)$ и постоянные: Q_v — тепловой эффект химической реакции, k_0 и v — предэкспонент константы скорости и порядок реакции, r_i — относительная концентрация недостающего компонента, E — энергия активации, a — размер сосуда. Индексы u , b , i , e относятся соответственно к свежему и сгоревшему газу, начальному и конечному состоянию.

Численные решения на ЭВМ системы (1)–(6) дают временные зависимости переменных, из анализа которых можно получить искомые критические условия и другие характеристики процесса.

3. Проанализируем динамику процесса на основе приближенного решения задачи. Система (1)–(6) может быть сведена к одному уравнению процесса в плоскости давление — температура

$$\frac{d\Theta}{d\pi} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{\Theta}{\pi} + \frac{u_i}{k\gamma} \frac{\Theta^{2-v-m}}{\pi^{2-v-n}} \left[1 - \frac{\Theta}{\pi} \left(\frac{\pi_e - \pi}{\pi_e - 1} \right) \right]^{-(k-1)/k} \exp\left(\frac{\Theta - 1}{\beta_i \Theta}\right). \quad (7)$$

В уравнении (7) первый член в правой части обусловлен адиабатическим сжатием газа, а второй — предпламенной химической реакцией. На начальных стадиях горения второй член пренебрежимо мал и весь процесс определяется фронтальным сгоранием газа. Вклад этого члена в общем разогреве свежего газа становится существенным только на заключительных стадиях горения. В этом случае выражение в квадратных скобках близко к единице и его можно опустить. Разлагая экспоненту в уравнении (7) в окрестности некоторой характерной для процесса температуры $\Theta^* = T^*/T_i$ по методу, предложенному в [6],

$$\exp\left(\frac{\Theta - 1}{\beta_i \Theta}\right) = \exp\left(\frac{E}{RT_i} - \frac{E}{RT_u}\right) \simeq \exp\left(\frac{\Theta^* - 1}{\beta_i \Theta^*}\right) \left(\frac{\Theta}{\Theta^*}\right)^{1/\beta_i \Theta^*},$$

¹ Соотношения (5) и (6) связаны между собой, поскольку нормальная скорость пламени определяется кинетикой химической реакции. В строгой постановке задачи вместо соотношения (5) следовало бы писать теоретическое выражение для S_r , например [5]. Однако в целях упрощения анализа и практического использования результатов в настоящей работе принята эмпирическая степенная зависимость (5).

получим уравнение

$$\frac{d\Theta}{d\pi} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{\Theta}{\pi} + \frac{u_i}{k\gamma} (\Theta^*)^{-1/\beta_i \Theta^*} \exp\left(\frac{\Theta^* - 1}{\beta_i \Theta^*}\right) \frac{\Theta^{1+\xi}}{\pi^{1-\chi-\xi(\gamma-1)/\gamma}},$$

где $\xi = 1 - \nu - m + 1/\beta_i \Theta^*$, $\chi = \nu - n - 1 + \xi(\gamma - 1)/\gamma$, интеграл которого с учетом краевого условия $\pi = 1$, $\Theta = 1$ запишется в виде

$$\Theta = \pi^{(\gamma-1)/\gamma} \left[1 - \frac{u_i \xi}{k\gamma \chi} (\Theta^*)^{-1/\beta_i \Theta^*} \exp\left(\frac{\Theta^* - 1}{\beta_i \Theta^*}\right) (\pi^\chi - 1) \right]^{-1/\xi}. \quad (8)$$

Единицей в круглых скобках в (8) можно пренебречь без ущерба для точности, тогда окончательно получим

$$\begin{aligned} \Theta &= \pi^{(\gamma-1)/\gamma} [1 - (\pi/\pi^*)^\chi]^{-1/\xi}, \\ \pi^* &= \{(k\gamma\chi/\xi u_i) (\Theta^*)^{1/\beta_i \Theta^*} \exp[(1 - \Theta^*)/\beta_i \Theta^*]\}^{1/\chi}. \end{aligned} \quad (9)$$

Из уравнения (9) видно, что при $\pi \rightarrow \pi^*$ $\Theta \rightarrow \infty$. По физическому смыслу это условие можно принять за условие самовоспламенения газа, а характерную температуру Θ^* положить равной адиабатической температуре «инертного» свежего газа при $\pi = \pi^*$, т. е. $\Theta^* = (\pi^*)^{(\gamma-1)/\gamma}$.

Если $\pi^* < \pi_e$, то самовоспламенение наступит раньше, чем закончится процесс фронтального горения, если же $\pi^* > \pi_e$, то фронтальное горение закончится без самовоспламенения. Поэтому критическому условию отвечает равенство $\pi^* = \pi_e$ или

$$u_i \pi_e^{(\nu-1)/\gamma - \varepsilon} \exp\left[\frac{1}{\beta_i} (1 - \pi_e^{-(\nu-1)/\gamma})\right] = k(\gamma - 1) + \frac{k\gamma(\nu - \varepsilon - 1)}{1 - \nu + 1/\beta_i \pi_e^{(\nu-1)/\gamma}}, \quad (10)$$

где $\varepsilon = n + m(\gamma - 1)/\gamma$ — смешанный показатель степени в зависимости нормальной скорости пламени от давления и температуры в адиабатическом процессе [4]. Второй член в правой части равенства (10) по крайней мере на порядок меньше второго и им можно пренебречь, тогда окончательно условие самовоспламенения на пределе будет иметь вид

$$u_e = u_i \pi_e^{(\nu-1)/\gamma - \varepsilon} \exp\left[(1 - \pi_e^{-(\nu-1)/\gamma})/\beta_i\right] = k(\gamma - 1). \quad (11)$$

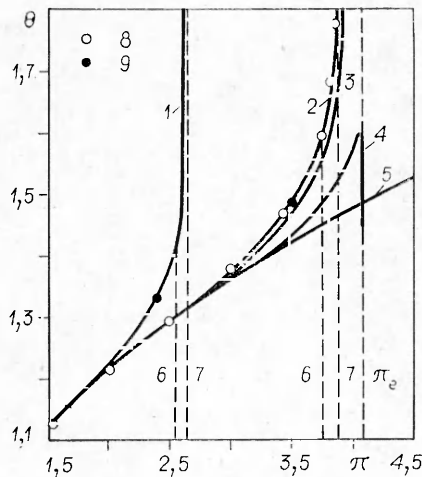
Критическое условие (11) представляет, по существу, аналог известных критериев Франк-Каменецкого δ и Семёнова κ . Оно выражает три основные идеи: отношение характерных времен фронтального и объемного горения, особую роль экстремальных параметров заключительной стадии горения и принципиальную возможность самовоспламенения газа, сжатого в результате фронтального горения. Действительно, из (11) следует, что температурная чувствительность скорости объемной реакции $1/\beta_v = d \ln w / d \ln T = E/RT$ значительно выше температурной чувствительности нормальной скорости $1/\beta_f = d \ln S_w / d \ln T = E T / (2RT_b^2) \approx m$. Полагая $E = 167,5$ кДж/моль, $T_b = 2200$ и $T = 700$ К, получим $\beta_f/\beta_v = 2(T_b/T)^2 \approx 20$.

Следует отметить, что, согласно (9), такой резкий неограниченный рост температуры имеет место только при $\xi > 0$, в противном случае, когда $\xi \leq 0$, наступает вырождение самовоспламенения по параметру β_i , а именно, вырождению соответствует условие

$$(1/\beta_v)_e - (1/\beta_f)_e \approx (1/\beta_i) \pi_e^{-(\gamma-1)/\gamma} - m \leq \nu - 1. \quad (12)$$

Физически это означает, что температурная чувствительность объемной реакции в процессе вырождения становится соизмеримой с температурной чувствительностью фронтального горения.

В качестве критерия самовоспламенения могут быть выбраны и другие условия, например равенство членов в правой части уравнения (7), подобно тому как это принималось в теории зажигания [7], или же ра-



Динамика воспламенения в плоскости давлении — температура для системы 9,5% $\text{CH}_4 +$ воздух при $p_i = 0,1$ МПа и $T_i = 750$ К.

1 — численное решение (7), $V_i = 3 \text{ м}^3$; 2 — численное решение (7), $V_i = 3 \text{ дм}^3$; 3 — самовоспламенение с учетом теплопотерь в стенку сосуда, $V_i = 3 \text{ дм}^3$, $\alpha = 20 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; 4 — вырождение самовоспламенения вблизи стенки сосуда, $V_i = 3 \text{ дм}^3$, $\alpha = 100 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; 5 — адиабата $\Theta = \pi^{(\gamma-1)/\gamma}$; 6 — значения критического давления π_p^* , рассчитанные по условию (14); 7 — значения критического давления π_e^* , полученные численным решением уравнения (7); 8 — аналитическое решение (9), $V_i = 3 \text{ дм}^3$; 9 — разогрев соответствует одному характеристическому интервалу.

вешство пулю работы сжатия свежего газа $dA/d\tau = \pi d\omega/d\tau - \Theta dn_b/d\tau = 0$ [2], т. е. критерий самовоспламенения:

$$d\Theta/d\pi = \Theta/\pi. \quad (13)$$

Эти критерии на пределе при $\pi^* = \pi_e$ приводят качественно к одному и тому же условию самовоспламенения (11) без предварительного нахождения аналитического решения задачи. Например, если в уравнение (7) подставить критерий (13) с учетом $\Theta^* \approx (\pi^*)^{(\gamma-1)/\gamma}$ и при этом скомпенсировать уменьшение экспоненциального члена приблизительно в e раз, то получим условие самовоспламенения

$$u^* = u_i (\pi^*)^{(\nu-1)/\nu - \varepsilon} \left[1 - (\pi^*)^{-1/\nu} \frac{\pi_e - \pi^*}{\pi_e - 1} \right]^{- (k-1)/k} \exp \left\{ \frac{1}{\beta_i} \left[1 - (\pi^*)^{-(\nu-1)/\nu} \right] \right\} = \frac{k}{e}, \quad (14)$$

которое на пределе при $\pi^* = \pi_e$ совпадает с условием (11) с точностью до постоянного множителя $k(\gamma-1) \approx k/e$. Если рассматривать самовоспламенение на некотором расстоянии от стенки сосуда ($\pi^* < \pi_e$), то аналитическое решение (9) не позволяет рассчитать критическое давление π^* , поскольку при его выводе опущено выражение в квадратных скобках в уравнении (7), в то же время критерияльное условие самовоспламенения (14) справедливо на любом расстоянии от стенки сосуда (кроме $\pi^* = 1$).

На рисунке приведены численное решение на ЭВМ уравнения (7), приближенное аналитическое решение (9) и адиабата $\Theta = \pi^{(\gamma-1)/\gamma}$. Расчеты проведены для случая сгорания стехиометрической метано-воздушной смеси в сферическом сосуде с центральным зажиганием $k = 3$ при начальных условиях $T_i = 750$ К, $p_i = 0,1$ МПа, $V_i = 3 \text{ дм}^3$ по кинетическому уравнению [8] $-d[\text{CH}_4]/dt = k_0[\text{CH}_4]^\nu \exp(-E/RT)$ при значениях параметров: $k_0 = 5,22 \cdot 10^{10} \text{ моль}^{-0,5} \cdot \text{м}^{1,5} \cdot \text{с}^{-1}$, $\nu = 1,5$, $E = 196,8 \text{ кДж/моль}$, $\pi_e = 4,08$, $\beta_i = 0,031686$, $u_i = 5,467 \cdot 10^{-5}$, $\gamma = 1,39$, $m = 1,88$, $n = -0,27$, $\varepsilon = 0,258$, $S_{ui} = 2,075 \text{ м/с}$. Видно, что в данной системе самовоспламенение газа имеет место при $\pi_4^* = 3,873$. Численное и приближенное аналитическое решения практически совпадают, поскольку процесс протекает вблизи стенки сосуда и выражение в квадратных скобках в уравнении (7) при $\pi = \pi^*$ равно 1,0178. Решение на ЭВМ этого же уравнения при $V_i = 3 \text{ м}^3$ показывает, что самовоспламенение в системе имеет место при $\pi_4^* = 2,625$. Расчет критических давлений, при которых фронтальный режим горения сменяется объемным, по условию (14) для этих случаев дает $\pi_p^* = 3,732$ и $\pi_p^* = 2,562$ соответственно, что весьма

близко к значениям, полученным численным интегрированием (отклонение менее 5%). Отметим также, что особенно резкий рост температуры имеет место после достижения разогрева в системе сверх адиабатического на величину порядка характеристического интервала $\Delta\Theta \sim \beta_i\Theta^2 \simeq \beta_i\pi^{2(\gamma-1)/\gamma}$.

Полученные условия самовоспламенения (11) и (14) содержат всю необходимую для практических расчетов информацию о соотношениях между параметрами процесса при самовоспламенении. Анализ этих условий по любым параметрам не представляет трудностей. Например, из них следует, что для конкретной системы всегда существует интервал начальных температур газа от $T_{i\min}$ до $T_{i\max}$, при которых фронтальный режим горения может смениться объемным.

4. Известно, что при не слишком низких скоростях пламени теплотери газа в стенки сосуда малы по сравнению с общим количеством тепла, выделяющегося при горении, т. е. опытное значение конечного давления π_e близко к термодинамическому. Однако эти же теплотери могут оказать существенное влияние на самовоспламенение тонкого слоя газа вблизи стенки сосуда. На рисунке приведены численные решения системы (1)–(6), в которой уравнение (1) дополнено членом, учитывающим теплообмен свежего газа со стенкой сосуда в виде закона Ньютона $d\Theta/d\tau = (a/S_{ui})\alpha F(T_u - T_i)$. Видно, что при $\pi^* < \pi_e$ наличие теплотери несколько затягивает процесс самовоспламенения, но не влияет заметно на величину π^* . Вблизи стенки при $\pi^* \simeq \pi_e$ ввиду малости толщины слоя свежего газа теплотери приводят к вырождению самовоспламенения.

Самовоспламенение газа вызывает его расширение. Возникает вопрос: возможно ли при этом образование волн давления, а следовательно, и локальных давлений, превышающих термодинамическое давление π_e при отсутствии градиентов давления в сосуде? Сделаем оценку. Будем считать, что равномерность давления в сосуде нарушается, если скорость расширения газа превысит местную скорость звука $M = w_u/c_u \geq 1$. Скорость расширения тонкого слоя газа, заключенного между фронтом пламени с радиусом r_b и стенкой сферического сосуда, равна

$$w_u = (\partial V_u/\partial t)_{n_b}/4\pi r_b^2 = (\partial\omega/\partial\tau)_{n_b} S_{ui}/3. \quad (15)$$

Изменение объема можно найти из уравнений (2) и (3)

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial\tau}\right)_{n_b} = \left(\frac{\pi_e - \pi}{\pi_e - 1}\right) \frac{1}{\pi} \frac{d\Theta}{d\tau} - \frac{\Theta}{\pi^2} \frac{d\pi}{d\tau}. \quad (16)$$

Тогда, привлекая уравнения (1)–(4) и (9), из (15) и (16) получим

$$f(\pi, \pi_e) \geq \gamma c_i/S_{ui}, \quad c_i = \sqrt{\gamma RT_i/M_u}, \\ f(\pi, \pi_e) = (\pi_e - \pi)\pi^{e-1-(\gamma-1)/2\gamma} [(1 + \gamma\chi/\xi)(\pi/\pi^*)^\chi - 1] [1 - (\pi/\pi^*)^\chi]^{-1-(m-0,5)/\xi}. \quad (17)$$

Функция $f(\pi, \pi_e)$ монотонна и стремится к бесконечности при $\pi \rightarrow \pi^*$. Следовательно, условие (17) при самовоспламенении выполняется, причем только при $(m - 0,5)/\xi + 1 > 0$, т. е. когда $1/\beta_i > (v - 0,5)\pi_e^{(\gamma-1)/\gamma}$, но это ограничение слабее условия вырождения (12). Приведенная оценка справедлива в предположении нулевого выгорания. Аналогичные оценки с учетом выгорания показывают, что условие $M \geq 1$ достигается при степенях выгорания, не превышающих 30–50%.

5. Рассмотренное явление представляет определенный интерес в ряде приложений. В настоящее время наблюдается тенденция к увеличению размеров технологических аппаратов, реакторов синтеза, танков для хранения и транспортировки различных веществ, в которых возможно образование взрывоопасных газовых смесей. Как показывает условие (11), увеличение масштабного фактора сверх некоторого крити-

ческого может привести к осложнению аварийной ситуации — переходу фронтального горения к объемному, отсутствующему в малогабаритных моделях. Это обстоятельство требует применения специальных методов взрывозащиты крупномасштабных объектов, учитывающих возможность быстрого сгорания смеси и образования ударных волн. Из условий (11) и (14) ясно, что эти меры особенно важны при повышенных температурах и давлениях.

Явление самовоспламенения газа перед фронтом пламени в закрытом сосуде, по-видимому, аналогично явлению «стука» в двигателях с искровым зажиганием. В сосуде постоянного объема максимальная степень сжатия ограничена величиной $\pi_e^{1/2}$ и обычно находится в пределах 5—15. Закон сжатия полностью определяется процессом ламнарного сгорания. В отличие от сосуда постоянного объема, в двигателе степень сжатия в принципе не ограничена, а закон сжатия определяется как движением поршня, так и процессом турбулентного горения. Однако эти различия с точки зрения природы рассматриваемых явлений являются второстепенными. Условие (11) справедливо и для турбулентного режима горения, поскольку ламинарный и турбулентный режимы могут формально описываться одинаковыми уравнениями, а именно, в уравнениях турбулентного режима вместо нормальной скорости пламени S_u следует писать турбулентную скорость горения S_{ut} [9].

Применительно к двигателям условия (11) и (14) качественно правильно описывают влияние параметров, определяющих явление «стука». Действительно, такие факторы, как уменьшение скорости сгорания (уменьшение числа оборотов), удлинение камеры сгорания, увеличение степени сжатия, благоприятствующие появлению «стука» в двигателе, способствуют также, согласно (11) и (14), развитию самовоспламенения. На этом основании можно сформулировать принцип подбора антидетонаторов: антидетонаторная добавка к топливу должна ингибировать низкотемпературную объемную реакцию и промотировать высокотемпературную во фронте пламени. Таким двойным действием обладают, например, добавки NO в системе $H_2 + \text{воздух}$ [10].

Поступила в редакцию 27/III 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Бабкин, Ю. Г. Кононенко. ФГВ, 1967, 3, 2.
2. П. К. Сеначин, В. С. Бабкин. — В сб.: Горючесть веществ и химические средства пожаротушения. Вып. 6. М., 1979.
3. Л. А. Гусак, Б. В. Новожилов. Всес. конф. по ДВС. Баку, (1979).
4. В. С. Бабкин, В. И. Бабушок. ФГВ, 1977, 13, 1.
5. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12.
6. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М., 1947.
7. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1968, 178, 1.
8. D. Bradley, S. V. Chin et al. 16-th Symp. (International) Combust. Cambridge, Massachusetts: Williams and Wilkins, 1976.
9. В. С. Бабкин, В. И. Бабушок, В. А. Суюшев. ФГВ, 1977, 13, 3.
10. В. Н. Строкин, В. М. Хайлов. ФГВ, 1974, 10, 2.

УДК 541.126

ГОРЕНИЕ СИСТЕМ, В КОТОРЫХ ОКИСЛИТЕЛЕМ СЛУЖИТ ХЛОР

А. И. Розловский
(Москва)

Большие масштабы применения хлора в химической промышленности определяют необходимость исследований его горючих смесей. Первоначально они были обусловлены задачами обеспечения взрывобезопасности [1]. Дальнейшее изучение горения смесей, содержащих хлор,