ФИЗИКА ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Лектор: Болегенова Салтанат Алихановна
+7 701 386 97 55
e-mail.: Saltanat.Bolegenova@kaznu.kz

ТЕОРИЯ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В НЕСТАЦИОНАРНОМ НУЛЬМЕРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Цель лекции - изучить научные, теоретические основы теория теплового взрыва в нестационарном нульмерном приближении

9.1 Стационарная теория теплового взрыва

В предыдущей лекции общий вид условия теплового воспламенения был получен приближенными методами. Теперь рассмотрим эту задачу аналитически с тем, чтобы получить конкретные численные результаты. Для этого необходимо решить задачу о стационарном распределении температур в системе, где протекает химическая реакция.

Теория теплового взрыва, предложенная Семеновым и являющаяся основой для всех дальнейших работ в этой области, построена в допущении, что температура может быть принята одинаковой во всех точках взрывного сосуда. Это представление о «гомогенном воспламенении» не согласуется с экспериментальными фактами; хорошо известно, что воспламенение всегда начинается в точке, а затем пламя распространяется по сосуду. Как правильно заметил в свое время Тодес, представление о равенстве температуры в предвзрывной период во всех точках сосуда правильно только при такой интенсивности конвекции, при которой весь градиент температуры приходится на стенки сосуда. Но при этом предел теплового воспламенения должен существенным образом зависеть от толщины и материала стенки, что удается наблюдать только для жидких взрывчатых веществ при сильном искусственном перемешивании.

Напротив, если считать, что теплопередача внутри газа чисто кондукционная, то получится некоторое распределение температур в газовой смеси внутри сосуда; наивысшая температура будет в центре сосуда, где и должно начаться воспламенение. Коэффициент теплоотдачи и критическое условие воспламенения будут определяться этим распределением температур: воспламенение должно произойти в тех условиях, когда стационарное распределение температур сделается невозможным, подобно рассмотренному Фоком случаю теплового пробоя диэлектриков. В таком виде задача была впервые поставлена Тодесом и Конторовой, но в силу стремления к чрезмерной общности решения выведенные ими формулы не только не могут быть применены для численных расчетов, но не дают и возможности делать качественные выводы. Единственный конкретный вывод, который был сделан в этой работе, это правильная связь между критическим давлением воспламенения и диаметром сосуда, которая, впрочем, легко может быть получена и без аналитического решения из соображений размерности. Мы решим задачу, приняв следующие три допущения:

1) Будем считать предвзрывной разогрев малым в сравнении с абсолютной температурой стенок: $\frac{\Delta T}{T} \prec\prec 1$.

2) Скорость реакции будем считать зависящей только от температуры как $e^{-E/RT}$, т. е. будем пренебрегать выгоранием исходных веществ, зависимостью предэкспоненциального множителя от температуры, изменением плотности в разных частях сосуда и т. п.

3) Теплопроводность стенки будем считать бесконечно большой.

Первое допущение, как будет показано далее, эквивалентно условию $RT \prec\prec E$ и, таким образом, ставит вполне определенную границу применимости теории.

Мы увидим ниже, что существует тесная связь между первым допущением и вторым: оба они оправдываются при достаточно больших значениях введенного выше параметра *B*. С уменьшением этого параметра сначала становится существенной поправка на выгорание за период индукции, а затем (для реакции первого порядка при $B \prec\prec 4$) исчезает и самое критическое условие.

Условия справедливости третьего допущения будут также указаны ниже в связи с рассмотрением влияния внешней теплоизоляции. Пока мы будем пренебрегать внешней теплоизоляцией, т. е. считать, что начальная температура взрыва T_0 задана на внутренней поверхности стенки.

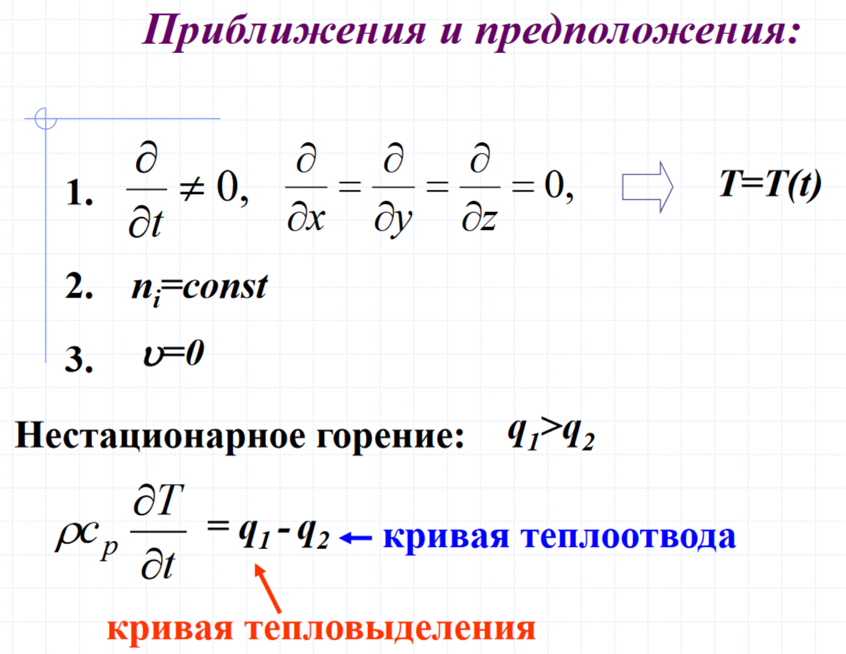
Рассмотрим сначала случай, когда конвекция полностью отсутствует. Уравнение теплопроводности для стационарного случая и для поля с непрерывно распределенными источниками тепла плотности *QW,* где *Q*- тепловой эффект, а *W*-скорость реакции, имеет вид:

$$a\Delta \mathrm{T} = -\frac{Q}{c_p\rho}W(T)\,, \qquad (51)$$

где a - температуропроводность газовой смеси; c_p - теплоемкость ее и ρ - плотность; Δ-оператор Лапласа. Согласно допущению 3, принимаем, что скорость реакции $W = ze^{-E/RT}$, где *E*- энергия активации; имея, кроме того, в виду, что $c_p\rho a = \lambda$ - теплопроводности газовой смеси, можем уравнение (51) переписать в виде

$$\Delta \mathrm{T} = -\frac{Q}{\lambda}ze^{-\frac{E}{RT}}\,. \qquad (52)$$

Это уравнение мы должны решать в граничных условиях, заданных на стенках сосуда: на основании допущения 3 мы можем задавать постоянную температуру T_0 на внутренней поверхности стенок.



Решение уравнения (52), удовлетворяющее граничным условиям, даст стационарное распределение температур в реакционном сосуде при температуре стенок. При некоторой температуре такое распределение станет невозможным; эту температуру мы и будем считать температурой воспламенения. Связь ее с тепловым эффектом и скоростью реакции, теплопроводностью смеси, формой и размерами сосуда может быть найдена из анализа свойств уравнения (52) и его решений. Нахождение этой связи и является нашей задачей.

Как мы показали в предыдущей главе с помощью теории подобия, искомое стационарное распределение температур должно содержать один безразмерный параметр δ. Теперь наша задача заключается в нахождении конкретного аналитического вида этого распределения. Для бесконечного сосуда с плоскопараллельными стенками уравнение (51) может быть проинтегрировано в общем виде для любого закона зависимости скорости реакции *W* от температуры. Оно принимает в этом случае вид:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{Q}{\lambda}W(T). \qquad (53)$$

Общий интеграл этого уравнения при любом виде функции *W (T)* берется двумя квадратурами и имеет вид:

$$x = \int \frac{dT}{\sqrt{-2\int \frac{Q}{\lambda}W(T)dT}}$$

с двумя произвольными постоянными. Критическим условием воспламенения будет такая совокупность значений параметров, при которой это выражение ни при каких значениях произвольных постоянных не сможет удовлетворить граничным условиям. Если поместить начало координат в середине сосуда и обозначить ширину его через $2r$, то граничные условия сформулируются так: при $x = \pm r;\ T = T_0$. В силу симметрии можно решать уравнение для половины сосуда, в комбинированных граничных условиях: при $x = r;\ T = T_0;$ при $x = 0,\ \frac{dT}{dx} = 0$. Для того чтобы найти критерий выполнимости граничных условий, зададим температуру в середине сосуда T_m в качестве параметра и будем решать уравнение в условиях Коши: при $x = 0,\ T = T_m$ и $\frac{dT}{dx} = 0$ тогда решение примет вид:

$$x = \int_T^{T_m} \frac{dT}{\sqrt{2\int_T^{T_m} \frac{Q}{\lambda}W(T)dT}}. \qquad (54)$$

Оно содержит один переменный параметр T_m, определяемый из граничного условия:

$$r = \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{\sqrt{2\int_T^{T_m} \frac{Q}{\lambda}W(T)dT}} \qquad (55)$$

Вторая произвольная постоянная в (54) отсутствует потому, что вид решения (54) автоматически удовлетворяет второму граничному условию: при $x = 0,\ \frac{dT}{dx} = 0$.

Обозначим интеграл, стоящий в правой части (55), через $\psi\,(T_m, T_0)$. Если этот интеграл есть монотонная функция T_m, то стационарный режим возможен всегда. Если же вид функции *W (T)* таков, что с изменением T_m, ψ проходит через экстремум, то этот экстремум и должен дать критическое условие воспламенения. Он дает непосредственно критический размер сосуда; при размерах, лежащих по другую сторону экстремума, условие (55) не может быть удовлетворено ни при каком значении T_m. Физически очевидно, что критический размер сосуда должен быть максимальным, и экстремум, о котором идет речь, есть максимум.

Самый общий вид критического условия воспламенения для плоскопараллельного сосуда есть, таким образом,

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial T_m}\right)_{T_0} = 0 . \tag{56}$$

При значениях r, больших критического, стационарное распределение температур в сосуде невозможно. При значениях же r, меньших критического, геометрически очевидно, что каждому значению r должны отвечать по меньшей мере два значения T_m, т. е. два различных стационарных распределения температур в сосуде. Этому отвечают в элементарной теории Семенова два пересечения прямой теплоотвода с кривой скорости реакции, вырождающиеся на пределе в точку касания. Из аналогии с теорией Семенова заключаем, что устойчивым может быть только то из двух возможных стационарных распределений температуры, которое отвечает меньшему значению T_m.

Стационарное распределение формально получается для любого значения температуры в середине сосуда. Но не все эти распределения устойчивы.

Обратимся теперь к реальному виду зависимости скорости реакции от температуры. Подстановка аррениусовского закона в уравнения (53) - (56) приведет к выражению, не интегрирующемуся в элементарных функциях и весьма неудобному для вычислений. После этого уравнение (53) примет вид (для $\vartheta = T - T_0$):

$$\frac{d^2\vartheta}{dx^2} = -\frac{Q}{\lambda} z e^{-\frac{E}{RT_0}} e^{\frac{E}{RT_0^2}\vartheta} , \tag{57}$$

или в безразмерных переменных $\theta = \frac{E}{RT_0^2}\vartheta$; $\xi = \frac{x}{r}$, где r - половина ширины сосуда:

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} = -\delta e^{\theta} , \tag{58}$$

где параметр δ имеет значение

$$\delta = \frac{E}{RT_0^2}\frac{Q}{\lambda} r^2 z e^{-\frac{E}{RT_0}} . \tag{59}$$

Общий интеграл уравнения (58) имеет вид:

$$e^{\theta} = \frac{a}{ch^2\left(b \pm \sqrt{\frac{a\delta}{2}} \cdot \xi\right)} \tag{60}$$

с двумя произвольными постоянными a и b. По условию симметрии $\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\xi=0}$, или $\theta(\xi) = \theta(-\xi)$, постоянная b должна быть равна нулю (это есть условие равенства температур обеих стенок сосуда), и интеграл принимает вид:

$$e^{\theta} = \frac{a}{ch\left(\sqrt{\frac{a\delta}{2}} \cdot \xi\right)} . \tag{61}$$

Произвольная постоянная a определяется из граничного условия: при $\xi = 1\ \theta = 0$, откуда получаем для определения a трансцендентное уравнение

$$a = ch^2 \sqrt{\frac{a\delta}{2}} \cdot \qquad (62)$$

При значениях δ, при которых (62) имеет решение, возможно стационарное распределение температур, вид которого найдется подстановкой этого решения в (61). При значениях δ, при которых (62) не имеет решения, будет происходить взрыв. Критическое условие воспламенения определится значением δ, при котором (62) перестает иметь решение. Для дальнейшего удобно ввести вместо константы интегрирования a новую величину σ, связанную с ней соотношением

$$a = ch^2\sigma .$$

Тогда трансцендентное уравнение (62) примет вид:

$$\frac{ch\sigma}{\sigma} = \left(\frac{\delta}{2}\right)^{-\frac{1}{2}}. \qquad (63)$$

Теперь легко заметить, что критическое условие воспламенения определяется минимальным значением величины $ch\sigma/\sigma$; этот минимум лежит при $\sigma_{кр} = 1{,}2$ и дает

$$\sigma_{кр} = 088 \qquad (64)$$

как критическое условие воспламенения.

Максимальный предвзрывной разогрев найдем из (61), положив там $\xi = 0$:

$$\theta_m = \ln a_{кр} = \ln ch^2\sigma_{кр} = 1{,}2\,, \qquad (65)$$

$$(\Delta\mathrm{T})_m = 1{,}2\frac{RT_0^2}{E} \cdot \qquad (66)$$

Таким образом, задача о самовоспламенении для плоскопараллельного сосуда решена полностью.

Аналитическое выражение (61) дает нам возможность рассмотреть также стационарное распределение температур при протекании реакции в сосуде под взрывным пределом. Если обозначить значение безразмерной температуры θ в центре сосуда через θ_0, то уравнение (61) перепишется как

$$\theta = \theta - 2\ln ch\sigma\xi\,, \qquad (67)$$

где

$$\theta_0 = 2\ln ch\sigma . \qquad (68)$$

Величина же σ есть функция от параметра δ, выражающего совокупность всех свойств системы (скорость и тепловой эффект реакции, теплопроводность, размеры сосуда), определяемая, из трансцендентного уравнения (63). Решение этого уравнения представлено на рис. 19, причем устойчивым распределениям температур отвечает только часть кривой до максимума. При значении σ=1,2, соответствующем максимуму δ, происходит взрыв. Меньшие значения δ отвечают меньшим T_m и, следовательно, до сказанному выше - устойчивым стационарным распределениям температур, большие σ - неустойчивым.

Если известны все свойства смеси и условия опыта, а также размеры сосуда, то мы можем подсчитать значение параметра δ. Если это значение окажется больше 0,88, то стационарное распределение температур невозможно - должен произойти взрыв. Если δ меньше 0,88, то по кривой (рис. 19) мы находим соответствующее значение а (меньшее из двух возможных), а по нему из уравнения (68) можем определить разогрев в середине сосуда и из уравнения (67) -распределение температур по сосуду.

Теперь нам осталось найти критическое значение δ и величину предвзрывного разогрева для сосудов сферической и цилиндрической форм. Для этих случаев уравнение для температуры примет вид: для бесконечно длинного цилиндрического сосуда:

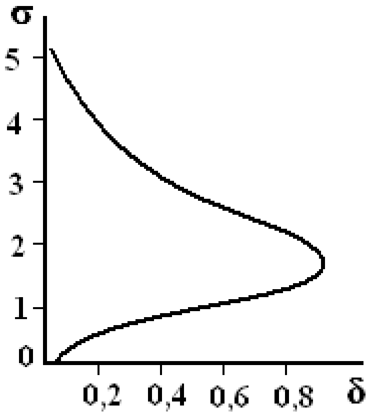


Рисунок 19 - Решение трансцендентного уравнения (63)

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2}+\frac{1}{\xi}\frac{d\theta}{d\xi}=-\delta e^{\theta}; \qquad (69)$$

для сферического сосуда:

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2}+\frac{2}{\xi}\frac{d\theta}{d\xi}=-\delta e^{\theta}$$

Здесь $\xi=\dfrac{x}{r}$ где r - радиус сосуда. Граничные условия имеют вид: при $\xi=1$ $\theta=0$; при $\xi=0$. $\dfrac{d\theta}{d\xi}=0$

Система уравнений в нестационарном нульмерном приближении:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = Q k_0 n_A^{\alpha} n_B^{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} - \frac{\alpha S}{V}\left(T - T_0\right) \qquad (1)$$

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -k_0 n_A^{\alpha} n_B^{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (2)$$

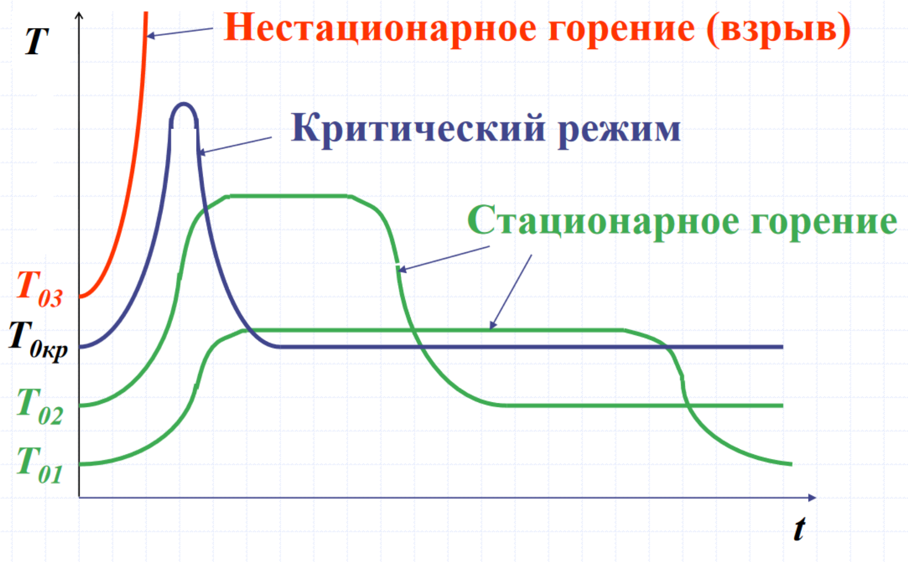
Начальные условия: $t=0$: $T=T_0$ $n_A=n_{A0}$

(1): $$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{Q k_0}{\rho c_p} n_A^{\alpha} n_B^{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} - \frac{\alpha S}{V\rho c_p}\left(T - T_0\right)$$

Характерное время теплоотвода:

$$\left[\frac{\alpha S}{V\rho c_p}\right] = \frac{\cancel{\text{Дж}}\ \cancel{\text{м}^2}\ \cancel{\text{м}^3}\ \cancel{\text{кг}}\ \cancel{\text{К}}}{\text{с}\ \cancel{\text{м}^2}\ \cancel{\text{К}}\ \cancel{\text{м}^3}\ \cancel{\text{кг}}\ \cancel{\text{Дж}}} = \frac{1}{\text{с}} \qquad \boxed{\tau_{\alpha} = \frac{V\rho c_p}{\alpha S}}$$

Решение уравнения (3)



Контрольные вопросы:

1 Какие допущения были сделаны в стационарной теории по Франк-Каменецкому?

2 Запишите общий вид критического условия воспламенения для плоскопараллельного сосуда.

3 Как найти критическое значение δ?

4 Каков вид уравнения температуры для бесконечно длинного цилиндрического сосуда?

5 Каков вид уравнения температуры для сферического сосуда?