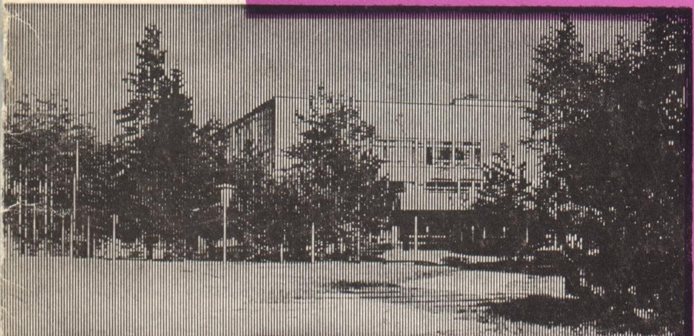
АКАДЕМИЯ НАУК СССР
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРОБЛЕМЕ «ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ»
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Я. Б. Зельдович

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕЖИМОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ НАЧАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

(Препринт)



Черноголовка 1978

УДК 536.46

Начальное (при $t = 0$) распределение температуры в реагирующей смеси позволяет вычислить период индукции t_i до адиабатического взрыва в каждой частице смеси. Изоповерхности $t_i(x, y, z) = t$ дают положение фронта взрыва в момент t; обратный градиент периода индукции $|\mathrm{grad}\, t_i|^{-1}$ определяет скорость фронта. Сравнение этой скорости со скоростью нормального распространения пламени и со скоростью детонации в режиме Чепмена—Жуге позволяет сделать вывод о влиянии теплопроводности или движения вещества на протекание химической реакции при данных начальных условиях.

1. ВВЕДЕНИЕ

Теория горения и детонации развивается на изучении частных идеализированных случаев. Большое значение имело создание теории равномерного распространения пламени и теории детонации. Задаваясь не зависящим от пространственных координат (или в трубе — не зависящим от одной координаты) начальным состоянием вещества, получаем простейшую ситуацию, в которой возможно решение вида $F(x-ut)$, а в других случаях $F(x-ut, y, z)$, которое описывает распространение процесса с постоянной скоростью u. В простейшем случае уравнение в частных производных (переменные x, t) превращается в уравнение с одной независимой переменной $\xi = x - ut$, в общем случае число переменных уменьшается на единицу. Скорость u при этом заранее не задана, она определяется из решения задачи, как правило, из условия, чтобы решение уравнения удовлетворяло граничным условиям при $\xi = \pm\infty$, совпадающим с условиями при $x = \pm\infty$.

Решения типа бегущей волны резко разделяются на два класса: «горение» (дефлаграция) с дозвуковой скоростью распространения и ведущей ролью теплопроводности и диффузии и «детонация» со сверхзвуковой скоростью и ведущей ролью газодинамических факторов, особенно сверхадиабатического нагрева газа в ударной волне.

Для того чтобы существовало точное решение вида $F(\xi)$, необходимо, чтобы химическая кинетика рассматриваемой реакции удовлетворяла условию $\Phi(x=\infty)=\Phi(T=T(\infty))\equiv 0$. Очевидно, что в противном случае на достаточно большом расстоянии от фронта пламени или детонации химическая реакция начнется, приведет к разогреву и закончится раньше, чем придет фронт. После этого реакция фронтального, распространяющегося типа уже не сможет произойти.

В настоящее время общеизвестно, что решения вида $F(\xi)$ являются промежуточно-асимптотическими. В общем случае, когда условие $\Phi(x=\infty)=0$ не выполнено, решение вида $F(\xi)$ является хорошим приближением в определенной ограниченной области пространства и в течение ограниченного времени: нужно, чтобы стерлось влияние зажигающего импульса (это дает условие $t>t_1$) и чтобы не закончилась еще самопроизвольная реакция перед фронтом ($t<t_2$). Следующей естественной аппроксимацией является $F(\xi, t)$, где $\xi = x - \int u dt$, т. е. рассмотрение волнового режима с учетом того, что скорость распространения переменна, так как переменными являются условия перед фронтом волны реакции [8].

После отказа от идеализации $\Phi\equiv 0$, приводящей к точному решению вида $F(\xi)$, естественно обратиться к самой общей задаче, в которой нет и равномерности распределения температуры в пространстве в начальный момент времени. В этот момент дано некое начальное распределение $T(x, y, z, t=0) = T_0(x, y, z)$ или $T_0(x)$ в одномерном случае*. В этом случае на определенных отрезках времени и в определенных областях пространства справедлива промежуточная асимптотика вида $F(\xi)$ с переменной скоростью. Изменение скорости теперь зависит не только от наличия химической реакции перед фронтом горения или детонации, но и от начального распределения параметров. За фронтом тоже возникает состояние с переменными параметрами и идут релаксационные процессы выравнивания давления, температуры, скорости.

Но наиболее интересны процессы, происходящие в несгоревшем газе. Рассмотрим крайний случай больших пространственных протяженностей и малых градиентов, когда можно пренебречь взаимодействием между соседними объемами реагирующего вещества.

В таком случае в каждом объеме (точнее в каждой частице) вещества независимо происходит тепловой взрыв. Момент взрыва t_i, при заданном начальном распределении параметров, является функцией точки.

---

* В общем случае сюда добавляются распределения концентраций плотности, скорости движения.

2. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СПОНТАННЫМ РАСПРОСТРАНЕНИЕМ, НОРМАЛЬНОЙ ДЕТОНАЦИЕЙ И НОРМАЛЬНЫМ ПЛАМЕНЕМ

Зафиксируем в пространстве поверхности $t_i\ (x, y, z) = \text{const}$ и рассмотрим перемещение этих поверхностей с течением времени согласно уравнению $t_i\ (x, y, z) = t$.

Можно найти направление и скорость распространения взрыва в каждой точке: очевидно, что направление совпадает с нормалью к выписанной поверхности, а величина обратно пропорциональна модулю градиента t_i.

Эти два утверждения можно объединить в векторной форме

$$\mathbf{u} = \frac{\operatorname{grad} t_i}{(\operatorname{grad} t_i)^2}; \quad u_n = |\mathbf{u}| = |\operatorname{grad} t_i|^{-1}.$$

Таким образом, наряду с физически обусловленным распространением фронта реакции (теплопроводностью, ударными волнами) возможен еще режим, который назовем «спонтанным». Для этого режима характерна сильная зависимость скорости распространения от начальных условий (в частности, начальной температуры) и ее независимость от теплопроводности газа и скорости звука. Понятие «спонтанного распространения» (SP*) не является новым, неизвестным ранее. Качественно представление об SP обсуждалось еще в период становления современной теории горения и взрыва в тридцатых годах.

В замечательной работе А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского и Н. С. Пискунова [1] было показано, что при кинетике реакции, удовлетворяющей определенным условиям, спектр возможных значений скорости пламени u_f является сплошным, но ограниченным нижней границей u_{min}, $u_f \geqslant u_{min}$.

В этой работе было доказано, что в строго однородных начальных условиях решение задачи Коши приводит асимптотически к выходу на режим $u_f = u_{min}$. Что касается распространения с $u_f > u_{min}$, то оно представляет собой причинно не связанное последовательное воспламенение одного слоя исходной смеси за другим. Таким образом, по существу было идентифицировано спонтанное распространение применительно к задаче дефлаграции.

При анализе возможных режимов детонации в 1940 году автором было отмечено [2], что недосжатая детонация (со скоростью больше скорости по Жуге, но с давлением меньше, чем в точке Жуге) может быть осуществлена, если химическая реакция начинается в исходном состоянии без предварительного нагрева вещества ударной волной.

Сравнительно недавно в работе [3, 4] рассматривалась реакция в среде с линейным начальным распределением температуры

* SP — spontaneous propagation.

и высказывались качественные соображения о влиянии градиента начальной температуры на характер ожидаемой картины явления. Но если рассматривать общую задачу об эволюции реагирующей системы с данным начальным распределением параметров, то введение строгого понятия эффективной скорости спонтанного распространения является существенным шагом.

Можно выделить различные случаи.

1) $u_{SP} > D$, где D — нормальная скорость детонации, удовлетворяющая условию Чепмена—Жуге. В этом случае возникает распространение недосжатой детонационной волны с давлением за волной, лежащим в пределах $p_V < p < p_J^*$, где p_V — давление при сгорании в постоянном объеме, p_J — давление в нормальной детонации после окончания реакции. Отличие спонтанного распространения от нормальной детонации в этом случае заключается в том, что в нем нет ударной волны, предварительно сжимающей газ. В пределе $\operatorname{grad} t_i \to 0$, $u_{SP} \to \infty$; при достаточном линейном масштабе получим адиабатический взрыв в постоянном объеме, $p_{max} = p_V$.

2) При $u_{SP} \lesssim D$ в результате сгорания первых порций вещества возникает ударная волна, распространяющаяся по еще несгоревшему газу, и после переходного процесса образуется стационарная нормальная детонация с ударной волной перед фронтом. Этот режим численно воспроизведен в упомянутой работе [3, 4].

3) Рассмотрим теперь случай $u_n < u_{SP} \ll u_a < D$, где u_a — скорость звука в невозмущенной среде, которая всегда меньше скорости нормальной детонации D, u_n — нормальная скорость распространения пламени. В этом случае распространение реакции происходит со скоростью, достаточно малой, так что давление успевает выравниваться. Возникает движение газа, необходимое для выравнивания давления, но оно медленное, дозвуковое. Повышение давления в звуковых и ударных волнах, сопровождающих это движение, мало; несущественно и обратное влияние волны на период индукции и скорость распространения пламени.

С точки зрения теории распространения медленных пламен первая часть условия $u_n < u_{SP}$ означает, что скорость фронта реакции определяется заданием начальных условий и не зависит от теплопроводности смеси. Выше отмечалось, что возможность $u_{SP} > u_n$ впервые была доказана в работе А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова [1]. Однако надо иметь в виду, что в этой работе рассматривался вырожденный случай, когда на бесконечности температура стремится к постоянной T_0, а скорость химической реакции $\Phi(T)$ при этом стремится к нулю по линейному закону $\Phi = k(T - T_0)$. Этот случай замечателен тем,

* p_J — давление в точке Жуге (Jouguet).

что существует точное решение типа $T(x-ut)$ с $T \to T_0$ при $\xi = x - ut \to \infty$.

Существование такого решения видно из следующего. Период индукции может быть выражен интегралом (c — теплоемкость):

$$t_i = c \int_T \frac{dT}{\Phi(T)} = \frac{c}{k} \ln(T - T_0) + \text{const};$$

условие

$$u_{SP} = \left(\frac{dt_i}{dx}\right)^{-1} = \text{const}, \qquad t_i = \frac{x}{u} + \text{const}$$

удовлетворяется функцией (при $u_{SP} \gg u_n$)

$$T = T_0 + \text{const}\, e^{-\frac{kx}{u_{SP}\, c}}.$$

В общем случае нет оснований считать, что $\Phi(T_0) = 0$, особенно, если начальная температура сама зависит от координат. Но в таком случае период индукции везде конечен и время распространения пламени ограничено. Иными словами, точного решения вида $T(x-ut)$ не существует. О распространении пламени (в данном случае — о режиме спонтанного распространения) можно говорить лишь в смысле промежуточной асимптотики.

4) Рассмотрим, наконец, случай $u_{SP} < u_n$, когда осуществляется режим нормального пламени, обусловленного теплопроводностью и диффузией. В самом деле, пусть в каком-то слое происходит энергичная реакция в момент t_1. В соседнем слое, если он изолирован от первого, реакция произойдет в момент $t_2 = t_1 + x_{21} u_{SP}^{-1}$, где x_{21} — расстояние между слоями. Условие $u_{SP} < u_n$ означает, что при учете теплопроводности реакция во втором слое возникает раньше; значит, не учитывать теплопроводность нельзя, режим спонтанного распространения не осуществится.

Имеется формальное затруднение: при $\Phi(T_0) \neq 0$, как известно, не существует решения вида $T(x-ut)$ и, строго говоря, не существует и не может быть вычислена нормальная скорость распространения пламени u_n. Как же можно сравнивать несуществующую величину с u_{SP}, для которой дано четкое определение $u_{SP} |\operatorname{grad} t_i|^{-1}$?

В 1938 году [5, 6] при конкретном расчете скорости пламени u_n эта трудность была обойдена самым простым, грубым, но эффективным способом. Когда скорость химической реакции при начальной температуре $\Phi(T_0)$ мала, т. е. $\Phi(T_0) \ll \Phi(T)$, то можно ею пренебречь и даже не только при начальной температуре, но и в некотором интервале повышенных температур $T < T_0 + \varepsilon$, где ε — интервал, малый по сравнению с полным изменением от T_0 до температуры горения T_b или до T_{max} (той температуры, при которой максимально Φ). Было показано (особенно, четко в недавней работе [7]), что выбор ε в разумных пределах не влияет на величину u_n.

Однако для обсуждаемых явлений такой примитивный подход вызывает сомнения. Уместно ли, логически последовательно ли пренебрегать $\Phi(T_0)$ и даже $\Phi(T_0+\varepsilon)$ при расчете u_n и в то же время вычислять u_{SP} — величину, зависящую именно от $\Phi(T_0)$? Можно ли сравнивать между собой две величины, вычисленные в принципиально различных предположениях?

В недавней работе автора [8] развит подход, выясняющий этот вопрос. Не повторяя всей аргументации этой работы, отметим, что распространение пламени сразу рассматривается как промежуточная асимптотика явления, а распределение температуры в пламени отыскивается в виде

$$T(x, t) = T_1(t) + [T_b - T_1(t)]\tau(x - \int u dt,\ t),$$

где $T_1(t)$ — переменная во времени температура исходного реагирующего вещества. Иными словами, заранее предполагается, что состояние вещества перед фронтом пламени изменяется за счет реакции и, соответственно, меняется с течением времени и скорость пламени. В [8] выписывается уравнение для безразмерной функции τ, характеризующей форму фронта пламени; оказывается, что решение для τ существует лишь при определенном $u(t)$. Уравнение для τ замечательно тем, что в него вместо истинной $\Phi(T)$ входит модифицированная, эффективная скорость тепловыделения $\Phi_e(T) = \Phi(T) - (1-\tau)\Phi(T_1)$, где T_1 выражается через τ согласно вышеприведенной формуле. Модификация приводит к тому, что $\Phi_e \equiv 0$ при $\tau = 0$ и 1 и, следовательно, решение уравнения строго существует также при $\Phi(T_0) \neq 0$ и выполняются условия, необходимые для вычисления u_n и сравнения его с u_{SP}. За всеми подробностями отсылаем к работе [8].

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подытоживая изложенное, надо подчеркнуть схематичность предложенной классификации режимов причинного и спонтанного распространения фронтов интенсивной химической реакции в реагирующей смеси с заданными начальными условиями. В зависимости от условий зажигания, геометрии сосуда, например, от шероховатости стенок [9], начального гидродинамического поля, проявления гидродинамической диффузионно-тепловой неустойчивости [9—12] картина явления может существенно усложниться.

И все же рассмотрение поля периода индукции и соответствующего поля спонтанной скорости распространения фронта реакции представляется естественным и полезным первым шагом при рассмотрении любой конкретной задачи о протекании экзотермической химической реакции при произвольном общем задании начальных условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Колмогоров, И. Г. Петровский, Н. С. Пискунов. Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества, и его применение к одной биологической проблеме. Бюллетень МГУ. Сер. А, 1937, **1**, вып. Б.

2. Я. Б. Зельдович. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1940, **10**, стр. 542.

3. Я. Б. Зельдович, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе, Г. И. Сивашинский. О возникновении детонации в неравномерно нагретом газе. «Ж. прикл. механ. и техн. физ.», 1970, № 2, стр. 76—84.

4. Ya. B. Zel'dovich, V. B. Librovich, G. M. Makhviladze, G. I. Sivashinsky. Development of Detonation in a Non-Uniformy Preheated Gas. Astronautica Acta, 1970, **15**, p. 313—321.

5. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. «Ж. физ. химии», 1938, **12**, стр. 100.

6. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. «Докл. АН СССР», 1938, **19**, стр. 693.

7. В. П. Алдушин, В. Д. Луговой, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. «Докл. АН СССР», 1978.

8. Я. Б. Зельдович. Распространение пламени по веществу, реагирующему при начальной температуре. Препринт ОИХФ, Черноголовка, 1978.

9. К. И. Щелкин. Быстрое горение и спиновая детонация газов. М., Воениздат, 1949.

10. Л. Д. Ландау. К теории медленного горения. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1944, **14**, № 6, стр. 240.

11. Нестационарное распространение пламени. Под ред. Дж. Маркштейна. М., «Мир», 1968.

12. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, А. Г. Истратов. О диффузионно-тепловой устойчивости ламинарного пламени. «Ж. прикл. механ. и техн. физ.», 1962, № 4, стр. 21—26.