

УДК 536.46

ЯЧЕИСТЫЕ РЕЖИМЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ПОРИСТОГО СЛОЯ

С. В. Костин¹, П. М. Кришеник¹, Н. И. Озерковская¹, А. Н. Фирсов²,
К. Г. Шкадинский²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черногловка

²Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черногловка, shkad@icp.ac.ru

На примере горения порошка титана исследован ячеистый режим фильтрационного горения пористых энергетических составов, взаимодействующих с активным газовым реагентом и образующих конденсированные продукты реакции. Предложен простой и визуально доступный квазидвумерный экспериментальный анализ нелинейной динамики распространения фронта горения с регулируемым фильтрационным транспортом газа. В условиях недостатка газового реагента и неустойчивости плоский фронт фильтрационного горения распадается на изолированные ячейки экзотермического химического взаимодействия, распространяющиеся в пульсирующем режиме. Дана трактовка полученных результатов в рамках модели теплофильтрационной устойчивости фронта фильтрационного горения.

Ключевые слова: горение, фильтрация, пористые энергетические составы, математическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Фильтрационное горение пористых высокоэнергетических составов, взаимодействующих с активным газовым реагентом и образующих конденсированные продукты реакции, используется в высокотемпературном синтезе конструкционных материалов [1]. В условиях этого синтеза за счет экзотермического химического взаимодействия, без дополнительного подвода тепла извне, можно организовать фронтальный высокотемпературный процесс, достигающий нескольких тысяч градусов, и получать стойкие, тугоплавкие материалы и изделия из них. Однако при всей внешней простоте осуществление качественного синтеза требует глубокого понимания макрокинетики процесса и возможностей управления им. Массы газа, находящейся в объеме пор, при обычных давлениях недостаточно для стехиометрического превращения всей конденсированной среды. Необходим дополнительный транспорт газового реагента извне за счет возникающего понижения давления в зоне реакции. Этим обусловлено название высокотемпературного взаимодействия — фильтрационное горение. Большая часть зоны горения находится внутри пористого объема и визуально недо-

ступна для прямого экспериментального исследования. Повышенные давления, экстремально высокие температуры и градиенты ведут к тому, что визуально недоступную информацию об условиях синтеза приходится получать косвенным путем. Интенсивные исследования последнего времени позволили узнать многое о макрокинетических закономерностях распространения фронта синтеза и его нелинейной динамике. Однако проблема прямого (визуально доступного) экспериментального исследования процесса и разработки адекватных математических моделей его описания остается актуальной.

В данной работе предложена и обоснована простая схема экспериментального изучения фильтрационного горения в квазидвумерном приближении. С ее помощью исследована нелинейная динамика ячеистых структур фильтрационного фронта горения. Впервые обнаружен пульсирующий режим движения ячеек экзотермического химического превращения. Показано, что в условиях неустойчивости плоского фильтрационного фронта горения последний «распадается» на отдельные ячейки экзотермического химического превращения, которые, перемещаясь по слою конденсированной среды, оставляют за собой конденсированные продукты в форме полос. В зависимости от условий фильтрационного транспорта

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-03-01167-а, 10-03-00316-а).

активного газового реагента в ячейку и теплопотерь во внешнюю среду ячейка может расти и делиться или, наоборот, уменьшаться и гибнуть. Образование ячеистых структур горения в газовых смесях изучалось ранее (см. [2–4]). Их существование связано со стабилизацией ячеек нелинейными теплодиффузионными факторами в условиях горения с искривленным фронтом.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Закономерности динамики экспериментально наблюдаемого фронта фильтрационно-го горения определяются законами экзотермического химического взаимодействия в пористых средах [5]. Локальная скорость реакции зависит от концентрации реагентов и экспоненциально от температуры по закону Аррениуса. Температура, согласно закону сохранения энергии, регулируется процессом теплообмена в реагирующей пористой среде с учетом химического тепловыделения реакции и теплообмена с окружающей средой. В условиях неподвижности пористого состава изменение концентрации конденсированных реагентов определяется законами химической кинетики. Что же касается концентрации газовых реагентов, то в пористой среде она регулируется фильтрационным и диффузионным транспортом в условиях потребления газового реагента пористой конденсированной средой. В случае однокомпонентного газового реагента и образования конденсированных продуктов реакции исключаются диффузионные процессы, а с ними и все вопросы их адекватного учета в сложных реальных условиях. Однако фильтрационный транспорт газового реагента (учитывается в теории законом Дарси или его модификацией [6]) является существенным элементом фильтрационного горения. Все описанные выше факторы взаимно переплетены в процессе фильтрационного горения, и любая закономерность его динамики есть проявление сложного нелинейного взаимодействия данных факторов.

Обеспечивая визуальную доступность процессов горения, мы будем изучать фильтрационное горение достаточно тонкого слоя высокоэнергетического пористого состава. Толщина слоя определяется температурной однородностью и хорошей проницаемостью для газового реагента в поперечном направлении. Пористый слой должен находиться на теплоизолирующей инертной подложке с

возможным управлением процессом теплообмена между ними. Фильтрацию активного газового реагента извне целесообразно реализовать через щель между слоем пористого конденсированного реагента и прозрачной плоской стенкой, расположенной параллельно пористому слою на регулируемом расстоянии от него. Мы будем опираться (см. [7, с. 465]) на законы описания средних по нормали к ограничивающим поток плоскостям скоростей газа u и v :

$$u = -\frac{\sigma^2}{12\mu} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad v = -\frac{\sigma^2}{12\mu} \frac{\partial p}{\partial y}. \quad (1)$$

Эти выражения для компонент средней скорости газового реагента в щели через градиенты давления свидетельствуют о «фильтрации газа по закону Дарси». Здесь σ — высота зазора щели, μ — динамическая вязкость, p — давление газа. Мы воспользовались малой продольной проницаемостью пористого слоя по сравнению с проницаемостью щели. Отметим также, что фильтрация газового реагента вдоль щели открывает широкие экспериментальные возможности регулирования транспорта газа за счет высоты зазора щели в процессе экспериментов. Регулировать фильтрацию в однородной пористой среде путем изменения ее проницаемости гораздо более трудоемкий процесс. Напомним, что нас интересует теоретическое и экспериментальное исследование динамики ячеистого режима фильтрационного горения, возникающего в условиях неустойчивости плоского фронта и дефицита встречной фильтрации газового реагента.

Эксперимент проводили в прямоугольной чугунной ванночке размером $40 \times 70 \times 10$ мм (рис. 1). Теплоизоляция слоя порошкообразного реагента достигалась за счет помещенной в ванночку графитизированной ткани толщиной 0.5 мм, засыпанной порошком TiO_2 высотой $3 \div 4$ мм. В качестве конденсированного пористого реагента использовался порошок титана ПТЭМ (полидисперсный титан, размер частиц меньше 100 мкм, менее 5 мкм — 65 % частиц, массовое содержание растворенного водорода менее 0.1 %), высота слоя 2.5 мм. Ширина зазора между кварцевым стеклом и слоем титана $4 \div 3$ мм. В качестве активного газового реагента выбран атмосферный воздух. Контрольные эксперименты выполняли в чистом азоте в сосуде постоянного давления. Известно, что титан при высоких температурах активно

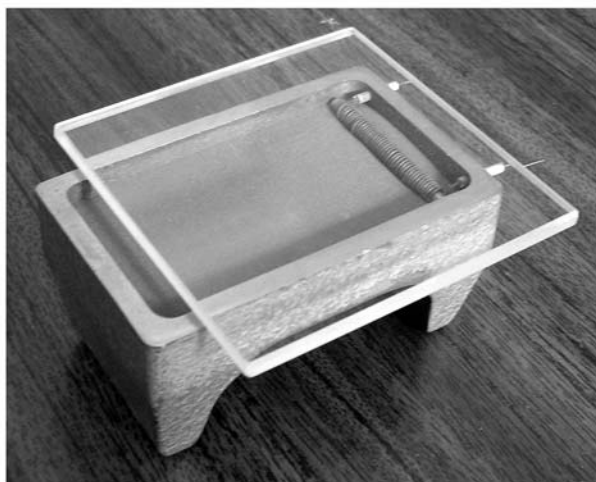


Рис. 1. Ванночка для экспериментального исследования фильтрационного горения плоского слоя порошкообразного реагента

взаимодействует и с кислородом, и с азотом, образуя конденсированные продукты реакции TiO_2 и TiN . Порошковый слой выравнивали и слегка поддавливали. Слой титана образовывал ровную плоскую поверхность чуть ниже боковых кромок ванночки, на которые клали прозрачное кварцевое стекло. Горение инициировали вблизи одной кромки ванночки спиралью с керамическим сердечником диаметром 3 мм. Длина хромелевой спирали 35 мм, диаметр 0.7 мм. Выводы спирали изолированы керамической соломкой от металлических бортов ванночки, наружный диаметр соломки 2 мм,

а диаметр канала равен диаметру проволоки. Перед установкой в ванночку спираль трижды доводили до калия, пропуская через нее электрический ток до исчезновения образования дыма. Это делалось с целью устранить паразитную загазованность при проведении опыта. Кварцевое стекло выдерживало достигаемые при горении высокие температуры и позволяло проводить видеосъемку. Стекло плотно закрывало ванночку за исключением специально оставленного зазора около противоположной от спирали кромки ванночки. В ходе горения газовый реагент расходовался в зоне реакции, что приводило к локальному снижению давления, и подвод газа осуществлялся в саморегулируемом фильтрационном режиме через зазор и щель.

После нагрева спирали электрическим током воспламенялся прилегающий к ней титан. В отсутствие дефицита газового реагента (без кварцевого стекла) формировался стационарный фронт горения, который распространялся от спирали и быстро достигал противоположной кромки ванночки. В условиях фильтрационного транспорта газового реагента плоский фронт распадается на отдельные ячейки примерно одинакового характерного размера с некоторым расстоянием между ними. Эти ячейки двигались в сторону открытого зазора навстречу газовому потоку (рис. 2, а). В процессе движения ячеек продукты горения остывали и образовывали след, благодаря их цветовой окраске, отличной от окраски исходного титана. Яркость отдельных ячеек могла

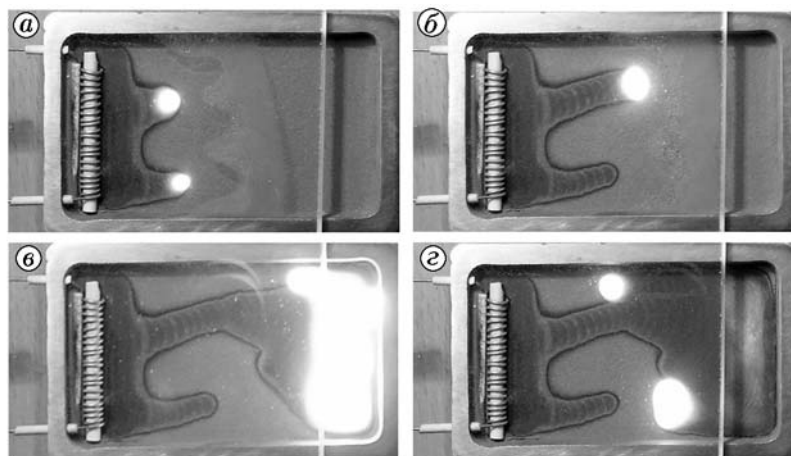


Рис. 2. Внешний вид ячейки режима фильтрационного горения в ванночке. Последовательные моменты динамики распространения

меняться во времени и различаться для разных ячеек. В процессе приближения к зазору отдельные ячейки увеличивались в размерах, принимая дугообразную форму, и распались на независимые ячейки. При подходе к открытому зазору расстояние между ячейками сокращалось и снова образовывался единый фронт. Некоторые ячейки, отстававшие от других при движении к зазору, уменьшились в размере и погасли (рис. 2, б). Они могли также незначительно изменить направление движения, столкнуться со следом соседней ячейки и погибнуть.

По достижении газовым реагентом (в условиях хорошей доступности) зазора около противоположной кромки ванночки процесс химического взаимодействия активизировался (рис. 2, в). В результате полного превращения пористого конденсированного реагента вблизи щели формируется стадия обратного движения ячеек. Здесь наблюдается движение ячеек обратно к спирали по непрореагировавшим на первом этапе зонам титанового слоя (рис. 2, г). Характерные размеры данных ячеек такие же, как и раньше. По мере приближения к спирали размеры ячеек уменьшаются и они исчезают. Отметим, что при обратном движении также наблюдается ячеистая структура фронта при горении слоя титана, оставшегося несгоревшим на первом этапе.

После остывания ванночки и находящихся в ней продуктов реакции имеется возможность еще раз изучить нелинейное движение ячеек по оставленным ими следам. При таком анализе следов обнаружен периодический, пульсирующий характер перемещения ячеек. След характеризуется наличием поперечных периодических полос (см. рис. 2, б, рис. 2, г), подобных полосам при пульсирующем горении конденсированных систем с конденсированными продуктами реакции [8]. Отметим, что прореагировавший слой пористого титана сохраняет свою форму и размеры, следовательно, допускает последующее детальное исследование химического и структурного состава полученных продуктов.

Все вышесказанное указывает на то, что структура, местоположение, характер перемещения ячеек интенсивного экзотермического химического превращения зависят от организации процесса горения, условий тепло- и массообмена с окружающей средой. Это подтверждают эксперименты, выполненные в прямо-

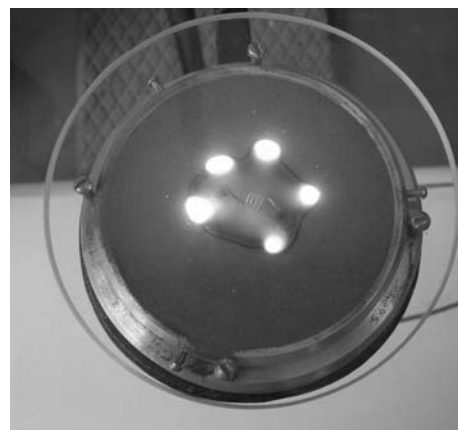


Рис. 3. Процесс ячеистого фильтрационного горения в круговой ванночке (чашке Петри)

угольной ванночке ($67 \times 67 \times 10$ мм) и круговой дюралевой ванночке (внутренний диаметр 70 мм). В первом случае более длинная спираль инициировала более широкий фронт горения и после его распада образовывалось большее количество ячеек (три) с тем же характерным размером. Во втором случае (рис. 3) порошок титана заполнял ванночку до верхней кромки, процесс горения инициировался в центре круга, а зазор для подвода газового реагента находился на его периферии, так как стекло приподнималось над ванночкой с помощью винтиков. Вначале образуется расширяющийся высокотемпературный очаг фильтрационного горения, обеспеченный активным газовым реагентом в силу его большой кривизны. По мере его расширения внутренняя часть очага полностью реагирует. На внешней кромке расширяющейся области горения возникают ячейки, которые отрываются от фронта и самостоятельно распространяются навстречу газовому потоку. Число таких ячеек увеличивается, круговая симметрия разрушается. Образуется совокупность ячеек экзотермического превращения,двигающихся по слою титана. Они смещаются к периферии, «стремясь» обеспечить себя необходимым количеством активного газа. Естественно, площадь непрореагировавшего слоя титана в ванночке сокращается, часть ячеек гибнет. После исчезновения последней ячейки вся ванночка с прореагировавшими и сохранившимися «островками» титана остывает. По измененному цвету титано-

вого слоя можно детально исследовать следы движения ячеек. Здесь перемещение ячеек также происходило в пульсирующем режиме, а характерный размер ячеек был того же порядка, что и в случае прямоугольных ванночек.

Рассмотрена динамика распространения ячеистого режима фильтрационного горения для случая, когда сохраняются оба зазора: около спирали и торца, противоположного спирали. В этом случае фронт фильтрационного горения порошка титана под кварцевым стеклом также имел ячеистую структуру. Но наряду с ранее описанным поведением распространения ячеек и их исчезновением наблюдались случаи поворота направления движения ячейки (когда этому не препятствовали другие ячейки по бокам и зазор, со стороны которого двигалась ячейка, был ближе противоположного).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Наблюдаемые в эксперименте процессы описываются системой дифференциальных уравнений, отражающих законы сохранения, с использованием упрощающих допущений. Полагаем, что движение газового реагента извне практически полностью осуществляется за счет продольного движения вдоль щели, газ потребляется тонким слоем пористого конденсированного реагента в зоне интенсивного химического взаимодействия. Поперечный фильтрационный транспорт газа из щели в глубь тонкого слоя проходит почти в изобарических условиях. Продольной фильтрацией газа в пористом слое пренебрегаем. Химическое взаимодействие описывается макрокинетическим законом первого порядка:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = W(\eta, T) = (1 - \eta)k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где η — глубина превращения конденсированной среды, t — время, T — температура среды, k — предэкспонент, E — энергия активации, R — газовая постоянная. Тогда закон сохранения массы газового реагента может быть записан в форме

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(1 + mh_1/h)}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} = \\ = -\frac{h_1}{h} \frac{1-m}{m} \mu_c \rho_c W(\eta, T), \end{aligned} \quad (3)$$

где ρ , ρ_c — плотности газовой и конденсированной сред, x , y — пространственные координаты, m — пористость слоя порошка, h — толщина слоя порошка, h_1 — толщина слоя газа, μ_c — стехиометрический коэффициент, W — скорость реакции. Уравнение теплового баланса в пористом слое конденсированного реагента с учетом изменения массы конденсированной среды за счет образования конденсированных продуктов имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \{[c\rho m + \rho_c(1-m)(c_c + \mu_c c \eta)]T\} = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(m) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda(m) \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \\ + \rho_c(1-m)(Q + \mu_c c T_0)W(\eta, T) - \alpha(T - T_0), \end{aligned} \quad (4)$$

где c — теплоемкость, λ — теплопроводность, α — коэффициент теплообмена, Q — тепловой эффект реакции, T_0 — начальная температура, совпадающая с температурой окружающей среды. Здесь рост массы продукта и подвод тепла за счет поступающего в пористый слой газового реагента регулируется скоростью химического взаимодействия. Напомним также, что масса потребляемого газового реагента порядка массы конденсированного реагента и определяется стехиометрическим коэффициентом μ_c . При обычных давлениях в уравнении (4) первое слагаемое в выражении производной по времени достаточно мало относительно второго. В уравнении (3) приближенно можно опустить производную по времени, главные члены уравнения определяют баланс между конвективным подводом газового реагента и его потреблением при химическом взаимодействии. Математическая модель замыкается уравнением состояния газового реагента

$$p = R\rho T/M \quad (5)$$

(M — молекулярная масса) и соотношениями Дарси (1). Условия организации эксперимента определяют начальные и краевые условия для системы уравнений (1)–(5).

Предложенная математическая модель близка к модели теплодиффузионного горения газов, и, следовательно, характеристики фронтального экзотермического химического превращения (ячеистая структура фронта распространения пламени для газов и пористых

сред) могут иметь общие черты. Действительно, рассматривая химическое превращение в рамках модели нулевого порядка:

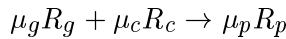
$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \begin{cases} k \exp(-E/RT), & 0 \leq \eta < 1, \\ 0, & \eta = 1, \end{cases}$$

подставляя выражения (1) для скорости в (3) и используя (5), мы сводим систему (1)–(5) к системе двух нелинейных параболических уравнений относительно (p, T) . Вместо диффузионного транспорта в данном случае реализуется фильтрационный транспорт. Как и в случае теплодиффузионной неустойчивости фронта горения к искривлениям его поверхности [9] при коэффициенте фильтрации, существенно большем коэффициента температуропроводности, здесь можно ожидать подобную неустойчивость фильтрационного фронта. Результаты численного моделирования (аналогичные [10]) подтверждают эту гипотезу.

РЕЗУЛЬТАТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численно нелинейная динамика фронта была исследована с помощью трехмерной системы уравнений фильтрационного горения, подобной (1)–(5), в безразмерных переменных (см. [11, 12]).

Процесс химического взаимодействия пористого конденсированного образца с газом и образования твердого продукта проходит по схеме



(где μ_g, μ_c, μ_p — стехиометрические коэффициенты, R_g, R_c — газовый и конденсированный реагенты, R_p — продукт) и в безразмерных переменных описывается математической моделью, которая включает: закон сохранения массы газа

$$\frac{\partial(\rho m)}{\partial \tau} + \operatorname{div}(\rho m \mathbf{V}) = -\mu_\eta \rho_\eta \frac{\partial \eta}{\partial \tau}, \quad (6)$$

уравнение Дарси, определяющее скорость движения газа,

$$\mathbf{V} = -K_f(m) \operatorname{grad}(P), \quad (7)$$

уравнение состояния газа

$$P = \rho(1 + \beta\theta), \quad (8)$$

закон сохранения энергии (энтальпии)

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = \operatorname{div} \left(\lambda(m) \nabla \theta - c_g \rho m \mathbf{V} \left(\frac{1}{\beta} + \theta \right) \right), \quad (9)$$

$$H = [c_g \rho m + c_\eta \rho_\eta (1 + \mu_\eta \eta)] \left(\frac{1}{\beta} + \theta \right) + \rho_\eta \frac{1 - \eta}{\gamma},$$

$$\rho_\eta = (1 - m)\nu,$$

уравнение макрокинетики химического взаимодействия

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma(1 - \eta) \exp \left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta} \right) \frac{P}{P + \delta}. \quad (10)$$

Граничные условия определяют условия тепло- и массообмена образца с внешней газовой средой. На разных частях боковой поверхности ∂S_{bn} или на всей поверхности S_{bn} образца могут задаваться граничные условия вида:

$$\begin{aligned} \tau > 0, A \in S_{bn}: \quad \theta(A, \tau) = \theta_w, \quad P(A, \tau) = P_{bn}, \\ \frac{\partial \theta(A, \tau)}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad \frac{\partial P(A, \tau)}{\partial \mathbf{n}} = 0, \end{aligned}$$

$$\tau > 0, A \in \partial S_{bn}:$$

$$\begin{aligned} \lambda(m) \frac{\partial \theta(A, \tau)}{\partial \mathbf{n}} = \\ = \begin{cases} c_g \rho \mathbf{V}(\theta(A, \tau) - \theta_{bn}) & \text{при } P_{\partial S} < P_{bn}, \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases} \end{aligned}$$

$$\tau > 0, A \in \partial S_{bn}:$$

$$\lambda(m) \frac{\partial \theta(A, \tau)}{\partial \mathbf{n}} = \alpha_{\partial S}(\theta(A, \tau) - \theta_{bn}).$$

Состояние физических полей внутри образца (температуры, давления, глубины превращения, плотности газа) в начальный момент времени определяют начальные условия:

$$\theta = \theta_0, \quad P = P_0, \quad \eta = \eta_0, \quad \rho_0 = \frac{P_0}{1 + \beta\theta_0},$$

$$\gamma = \frac{c_* R T_*^2}{E Q}, \quad \beta = \frac{R T_*}{E}, \quad K_f(m) = \frac{k_f P_*}{a},$$

$$\lambda(m) = m \lambda_g + (1 - m) \nu \lambda_\eta, \quad \mu_\eta = \frac{\mu_g M_g}{\mu_c M_c},$$

$$a = \frac{\lambda_*}{c_* \rho_*}, \quad \alpha \partial S = \frac{\alpha x_*}{\lambda_*}, \quad \theta = \frac{T - T_*}{RT_*^2/E},$$

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0}, \quad P = \frac{p}{P_*}, \quad \mathbf{V} = \frac{\mathbf{u}t_*}{x_*}, \quad \tau = \frac{t}{t_*},$$

где

$$x_*^2 = at_*, \quad t_* = \frac{\gamma}{k \exp(-E/RT_*)},$$

$$P_* = \frac{RT_* \rho_*}{M_g}, \quad c_* = c_{c0}, \quad \lambda_* = \lambda_{c0}, \quad \rho_* = \rho_{c0}.$$

В приведенных выше уравнениях C — концентрация конденсированного реагента, \mathbf{u} — вектор скорости движения газа, k_f — коэффициент фильтрации, a — температуропроводность. Используются следующие безразмерные величины: θ — температура, P — давление, η — глубина превращения, X, Y, Z — пространственные координаты, нормированные на x_* , $\mu\eta$ — стехиометрический коэффициент, ν — доля конденсированной фазы в единице объема среды, m — пористость среды (доля газовой фазы в единице объема среды), δ — малый параметр, характеризующий слабую зависимость скорости реакции от давления газа, за исключением области низких давлений. Индексы: 0 — значение в начальный момент времени, * — значение, используемое при обезразмеривании, g — величины, относящиеся к газу, c — к конденсированной среде, p — к продуктам, $c0$ — к конденсированной непористой среде, bn — к внешней среде, η соответствует безразмерным плотности и теплопроводности конденсированной пористой среды. Эталоны: t_* определяет характерное время горения, x_* — характерный размер зоны химической реакции. Согласно теории горения $t_* \sim a\gamma^2/u^2$, $x_* \sim a\gamma/u$ (u — скорость горения). Для рассматриваемого класса систем (пористый реагент + активный газ \rightarrow твердый продукт) $t_* \approx 4 \div 30$ мс, $x_* \approx 0.02 \div 0.3$ мм. Ввиду недостаточной изученности макрокинетики химического взаимодействия в условиях горения отметим приближенный характер этих данных. При выборе безразмерной температуры мы воспользовались предложением Д. А. Франк-Каменецкого, который в качестве нулевого значения температуры предложил характерную температуру исследуемого процесса, в качестве масштаба температуры — характерный температурный

интервал RT_*^2/E . При изменении температуры на величину характерного интервала скорость ведущего химического взаимодействия обычно меняется в e раз. В качестве характерной температуры T_* в задачах горения обычно используют температуру, при которой достигается максимальная скорость реакции: $T_* \approx T_0 + Q/c_*$. В данном случае из-за неполноты превращения следует выбирать более низкую температуру. Отметим, что выбор характерной температуры регулируется удобством вычислений.

Процесс фильтрационного горения моделировался для однородного тонкого прямоугольного пористого (трехмерного) слоя с газонепроницаемой со всех сторон (за исключением одного торца) поверхностью. Проницаемость (соответственно, коэффициент фильтрации) варьировалась в широком диапазоне. В эксперименте это обеспечивалось наличием щели. Иницирование горения осуществлялось периодически возмущенным высокотемпературным источником с противоположного торца (слева на представленных ниже рисунках). Теплообмен пористого слоя с подложкой задает некоторый уровень теплопотерь (параметр задачи). Остальные грани предполагались теплоизолированными, кроме торца, через который пористая среда получала необходимый газовый реагент. Здесь теплообмен обусловлен массообменом с внешней газовой средой, имеющей постоянную температуру. В рамках однотемпературной модели поступающий в пористый состав холодный газ повышает свою температуру, охлаждая тем самым конденсированный состав. Начальные и краевые условия для математической модели соответствовали описанной выше экспериментальной ситуации. Описание деталей расчетного алгоритма выходит за рамки данной статьи и изменило бы ее физическую направленность. Отметим лишь главные тенденции, которые мы стремились соблюдать: балансность (соблюдение разностных законов сохранения); неявная трехточечная аппроксимация вторых производных, позволяющая регулировать шаг по времени соотношениями точности расчета и обеспечивающая устойчивость разностной схемы; использование адаптирующейся к особенностям решения переменной по пространству и времени разностной сетки, что дает возможность исследовать «жесткие» системы дифференциальных уравнений (большой разброс характерных

пространственных и временных размеров). Модель и алгоритм ее исследования адекватно реальности характеризовали различные процессы фильтрационного горения (см. [11, 12]).

При наличии теплопотерь и в условиях неустойчивости плоского фронта структура фильтрационного горения меняется, она приобретает ячейковую форму. Как характерно для процессов горения, структура фронта «забывает» стадию инициирования и ее конфигурация определяется как термохимическими параметрами реагентов, так и геометрией пористого образца, а также условиями взаимодействия с окружающей средой. В отдельную реакционную ячейку из-за кривизны ее поверхности фильтрацией подается больше газового реагента. Это поддерживает большую полноту химического взаимодействия и соответственно более высокую температуру горения и скорость реакции. Относительно высокое тепловыделение компенсирует теплопотери в окружающую ячейку среду. Направление движения ячейки определяется благоприятными условиями подвода газового реагента, наличием исходного конденсированного реагента с повышенной температурой. Поэтому ячейка в условиях хорошей обеспеченности газовым реагентом движется вдоль прогретого слоя конденсированного реагента (как в случае спинового горения). В условиях существенного дефицита газового реагента направление движения ячейки регулируется источником поступления газового реагента в пористую среду. В данном случае ячейка перемещается в направлении открытой границы, через которую поступает газовый реагент из окружающего пространства. Скорость перемещения ячейки регулируется процессами экзотермического превращения и тепло- и массопереноса в направлении движения аналогично процессам в плоском фронте фильтрационного горения.

В данной статье не рассматривается детальная структура ячейки и не приводятся ее размеры. Вне ячейки отсутствие химического превращения объясняется низкой температурой реагентов. Выделившееся в ячейке тепло не сохраняется в объеме и перераспределяется на окружающую конденсированную среду. Давление газа также выравнивается. Наоборот, продукты реакции, оставляемые ячейкой, сохраняют след и представляют собой полосу. Степень превращения исходного конденсированного вещества свидетельствует о характере процессов

в ячейке при ее движении. Пульсации температуры в ячейке, изменение ее размеров фиксируются в продуктах следа распространения. Пульсирующий характер распространения дает поперечную полосатую структуру следа (похожую на раскраску зебры). Эта периодическая структура отчетливо видна на рис. 2, б и подтверждена результатами численного моделирования, представленными на рис. 4. На рисунке поля температуры, давления и глубины превращения соответствуют промежуточному моменту времени, когда уже установилась ячейчатая структура процесса горения, но ячейки еще удалены от места подвода внешнего газового реагента к пористой среде. Двумерная плоская структура фронта соответствует численному распределению температуры, давления и глубины превращения на среднем (по толщине слоя) сечении исследуемого слоевого образца. На рис. 5 представлены поле температур, поле давления для одной ячейки, отделенной от других ячеек низкотемпературной зоной, и структура продуктов следа ее движения. Зона реакции в ячейке сосредоточена в передней по направлению движения части и имеет форму парашюта. Нестационарный характер ее перемещения наиболее существенно отражается на ее концах. Пульсации объема концов формируют на полосе движения ячеек своеобразные отростки. Пульсирующий режим распространения ячеек может быть также обусловлен пульсирующим режимом распространения фронта горения, сосредоточенного в передней кромке ячейки. В следе имеются поперечные периодические полосы по глубине превращения (см. рис. 4), подобные полосам при горении конденсированных систем с конденсированными продуктами реакции [8]. Полосы хорошо наблюдаются на остывающих продуктах горения нашего эксперимента (см. рис. 2, б). Такие пульсации характеризуются периодическим изменением максимальной температуры в зоне реакции (чередование вспышек и депрессий). Пульсации температуры визуально наблюдаются по изменению яркости свечения ячеек и фиксируются кино съемкой.

ОБСУЖДЕНИЕ И СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление экспериментальных данных с результатами математического моделирования демонстрирует качественное согласие

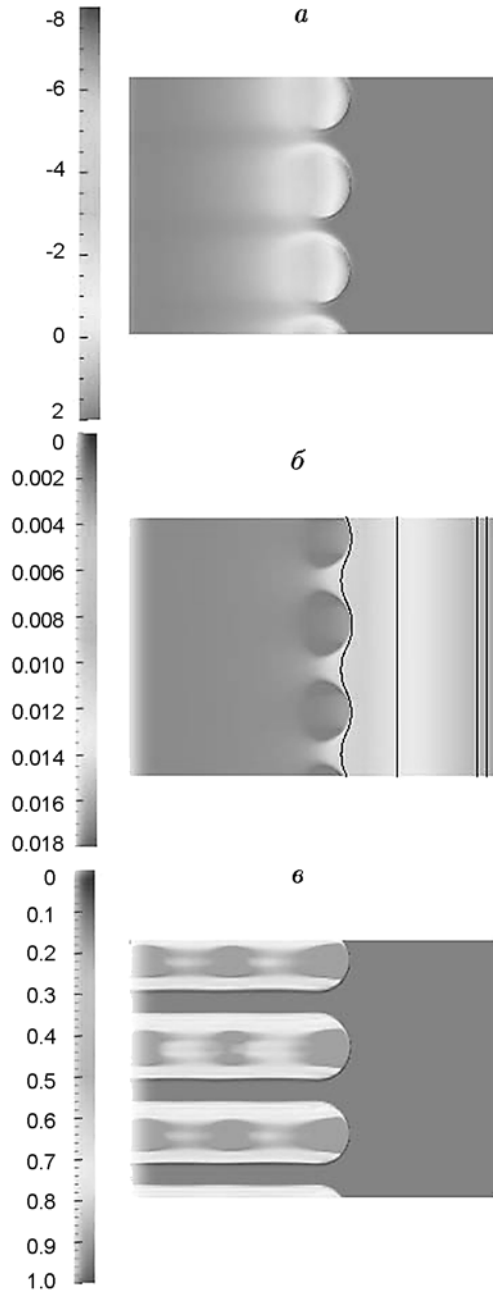


Рис. 4. Поля температуры (а), давления (б) и глубины превращения (в) для группы ячеек квазистационарного фильтрационного горения плоской пластины с условием периодичности на боковых границах (тонкостенной пористой трубы):

$$D_x = 1200, R = 100, D_R = 4.0, \gamma = 0.06, \beta = 0.11, \alpha_R = 7 \cdot 10^{-2}, \theta_0 = -8.0, \theta_w = 4, p_0 = 1.8 \cdot 10^{-2}, k_f = 2.0 \cdot 10^4, m = 0.5$$

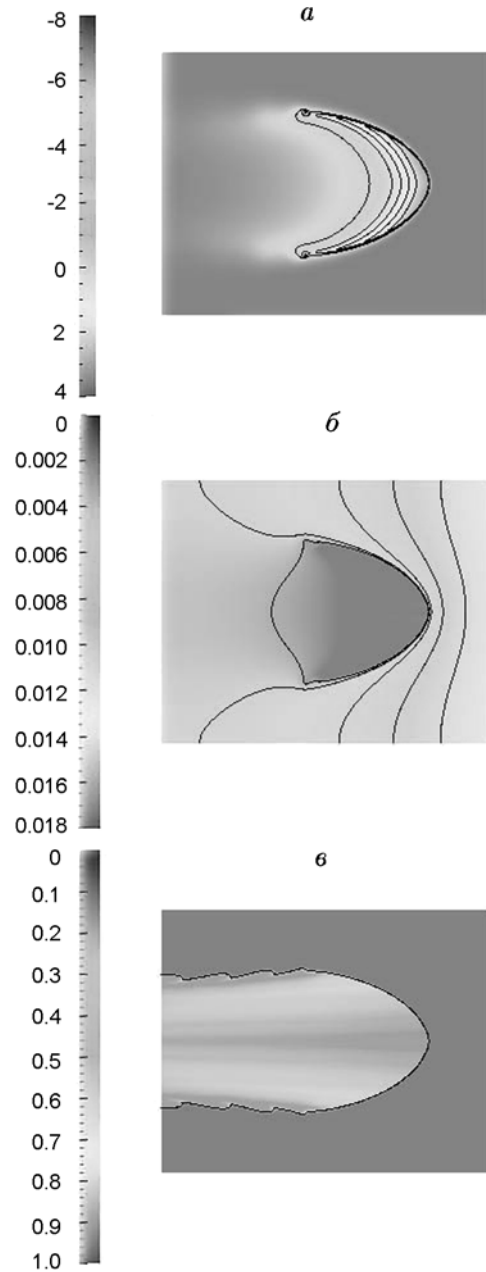


Рис. 5. Поля температуры (а), давления (б) и глубины превращения (в) для одиночной ячейки квазистационарного ячейкового режима фильтрационного горения плоской пластины:

$$D_x = 1000, D_y = 800, D_z = 0.06, \gamma = 0.06, \beta = 0.11, \alpha_z = 0.2 \cdot 10^{-4}, \theta_0 = -8.0, \theta_w = 4, p_0 = 1.8 \cdot 10^{-2}, k_f = 2.0 \cdot 10^4, m = 0.5$$

результатов. В обоих случаях из-за неустойчивости фронта горения возникает ячеистый режим фильтрационного горения со специфическими закономерностями нелинейной динамики распространения. Учитывая имеющийся в настоящее время уровень знаний о макрокинетике экзотермического химического превращения в рассматриваемых здесь активных пористых средах, вряд ли перспективно переходить к анализу более точного количественного согласования процессов. Однако уточнение причинно-следственных связей нелинейной динамики фронта важно как для теории, так и для практики.

Предлагаемая идея упрощения и визуализации экспериментов в области фильтрационного горения с помощью регулируемого щелью фильтрационного транспорта газового реагента соответствует исследованиям последнего времени. Так, в работах [13, 14] в похожих экспериментальных условиях исследовался процесс горения сложных конденсированных составов (целлюлоза, полиэтиленовые пленки и др.), образующих газообразные и конденсированные продукты горения. Здесь также возникает вопрос о неустойчивости плоского фронта горения для указанных составов. Исследовалось возникновение ячеистых структур (*fingering instability*). Формирование многокомпонентной газовой среды, возникновение диффузионных процессов транспорта активного газового реагента побудило авторов к специальной организации принудительного продува газа и разработки адекватных математических моделей [14], сводящих анализ устойчивости к теплодиффузионной модели [15].

В нашем случае конвективный (фильтрационный) транспорт газа обусловлен не продувом, а естественным перепадом давления газа между внешней средой и зоной активной химической реакции. Тем самым подача активного газа осуществляется в саморегулируемом режиме, определяемом химическим взаимодействием. Процесс высокотемпературного синтеза в режиме фильтрационного горения в простейшем случае может быть осуществлен с однокомпонентным газовым реагентом при отсутствии диффузии. Возникновение ячеистых структур в силу теплофильтрационной неустойчивости фронта горения хотя и «родственное» теплодиффузионной природе явление, тем не менее представляет самостоятельный интерес. Закономерности распространения

ячеистого фильтрационного фронта важны для понимания нелинейной динамики фронта самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, для исследования пределов горения и вопросов техники безопасности.

ВЫВОДЫ

В работе предложен и реализован простой, визуально доступный способ экспериментального исследования нелинейной динамики распространения фронта фильтрационного горения конденсированных составов с конденсированными продуктами реакции. Использование щелевого зазора является удобным способом управления фильтрационным потоком газового реагента в зону реакции. На основе законов сохранения разработана адекватная процессу математическая модель, описывающая структуру фильтрационного фронта горения. На примере экзотермического химического взаимодействия порошкообразного титана с воздухом исследована нелинейная динамика фронта фильтрационного горения. Показана возможность возникновения ячеистых структур химического взаимодействия в результате разрушения неустойчивого фильтрационного фронта горения. Впервые обнаружен периодический, пульсирующий режим распространения ячеек. Образующиеся в эксперименте конденсированные продукты горения фиксируют особенности динамики распространения фронта в следе, оставленном движущейся ячейкой, и формируют структуры, известные в научной литературе как фингеры (*fingers*). Зафиксированные продукты горения легкодоступны для анализа другими, традиционными методами, например методом химического анализа. Простота и удобство описанного подхода выдвигают его в качестве перспективного метода исследования нелинейной динамики фронтальных режимов высокотемпературного синтеза.

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. — С. 9–52.
2. Petersen R. E., Emmons H. W. Stability of laminar flame // *Phys. Fluids*. — 1961. — N 4. — P. 456–464.
3. Щелкин К. И. Неустойчивость горения и детонации газов // *Успехи физ. наук*. — 1965. — Т. 87. — С. 273.

4. Зельдович Я. Б. Об одном эффекте, стабилизирующем искривленный фронт ламинарного пламени // ПМТФ. — 1966. — № 1. — С. 102.
5. Алдушин А. П., Ивлева Т. П., Мержанов А. Г. и др. Распространение фронта горения в пористых металлических образцах при фильтрации окислителя // Процессы горения в химической технологии и металлургии. — Черноголовка, 1975. — С. 245–252.
6. Nield D. A., Bejan A. Convection in Porous Media. — New York: Springer-Verlag, 1992.
7. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. — М.: Наука, 1973.
8. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. — 1971. — Т. 7, № 1. — С. 19–28.
9. Алдушин А. П., Каспарян С. Г., Шкадинский К. Г. Образование двумерных ячеистых структур в теплодиффузионном пламени // Докл. АН СССР. — 1979. — Т. 247, № 5. — С. 1112–1115.
10. Шкадинский К. Г. Математическое моделирование нестационарных фронтальных режимов экзотермического химического превращения: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Черноголовка, 1982. — С. 221.
11. Krishenik P. M., Ozerkovskaya N. I., Firsov A. N., Shkadinsky K. G. Infiltration-mediated combustion in quasi-2D geometry: Stability of front propagation // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2010. — V. 19, N 2. — P. 81–86.
12. Озерковская Н. И., Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г. Возникновение пространственных структур в процессе фильтрационного горения // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 28–36.
13. Zik O., Olami Z., Moses E. Fingering instability in combustion // Phys. Rev. Lett. — 1998. — V. 81, N 18. — P. 3868–3871.
14. Kagan L., Sivashinsky G. Pattern formation in flame spread over thin solid fuels // Combust. Theory and Modelling. — 2008. — V. 12, N 2. — P. 269–281.
15. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б., Истратов А. Г. О диффузионно-тепловой устойчивости ламинарного пламени // ПМТФ. — 1962. — № 4. — С. 21–26.

*Поступила в редакцию 24/І 2011 г.,
в окончательном варианте — 10/V 2011 г.*