

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАЖИГАНИЯ ПОТОКОМ ЭНЕРГИИ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ
ЧЕРЕЗ СЛОЙ ТУГОПЛАВКОГО ПРОДУКТА**

Б. С. Сеплярский, И. С. Гордополова

*Институт структурной макрокинетики РАН,
142432 Черноголовка*

Для конденсированных систем, взаимодействующих через слой тугоплавкого продукта по степенному закону, определена функциональная зависимость времени задержки зажигания от основных параметров задачи. Предложено и обосновано соотношение для нахождения температуры зажигания из равенства внешнего потока тепла интегральному тепловыделению от химической реакции в стационарной волне горения с температурой, равной температуре зажигания. Показано, что при температуре поверхности ниже температуры зажигания определенный таким образом прогрев можно рассматривать как инертный, и длительность этой стадии составляет основную часть времени задержки.

Для описания взаимодействия гетерогенных систем используются специальные кинетические законы (степенные, логарифмические) [1, 2]. Если теорию горения для такого типа кинетических законов удалось создать, то разработке теории зажигания мешала необходимость учета влияния глубины превращения на характеристики воспламенения. Авторам известны только работы, где исследование зажигания проведено численными методами [3, 4] и в которых удалось результаты численного счета описать интерполяционными формулами. Анализ характерных особенностей процесса остался за рамками этих исследований.

В данной работе с помощью подхода, предложенного в [5], удалось получить простые выражения для вычисления длительности процесса зажигания потоком энергии при степенном законе взаимодействия исходных реагентов и установить их зависимость от основных параметров процесса.

Рассматривается следующая модель. На границу полубесконечного конденсированного вещества, состоящего из смеси частиц, способных к экзотермическому взаимодействию, в момент времени $t = 0$ начинает подаваться поток энергии интенсивностью q_0 , не меняющийся весь процесс. В результате прогрева скорость экзотермической реакции в поверхностном слое резко возрастает, что приводит к воспламенению, т. е. самоускоряющемуся росту температуры. Считается, что реагенты взаимодействуют через слой тугоплавкого продукта по степенному закону. Фазовых переходов нет. Скорость реакции при начальной температуре T_n пренебрежимо мала.

Система уравнений, описывающих такой процесс, в общепринятых безразмерных переменных имеет следующий вид [1]:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + W, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma W, \quad (2)$$

$$W = e^{\Theta/(1+\beta\Theta)} F(\eta),$$

$$F(\eta) = \begin{cases} 1/(\eta + \eta_0)^n & \text{при } \eta \leq 1, \\ 0 & \text{при } \eta > 1. \end{cases}$$

Начальные условия — $\tau = 0$: $\Theta = -\Theta_n$, $\eta = 0$, граничные условия — $\tau > 0$: $\xi = 0$, $-\frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = \sigma_0$, $\xi = \infty$, $\frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0$. Используются безразмерные переменные и параметры:

$$\Theta = \frac{E(T - T_3)}{RT_3^2}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad t_* = \frac{cRT_3^2}{QEk_0} - \exp(E/RT_3),$$

$$\sigma_0 = \frac{Eq_0x_*}{RT_*^2\lambda}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad x_* = \sqrt{at_*}, \quad a = \lambda/c\rho,$$

$$\beta = \frac{RT_3}{E}, \quad \gamma = \frac{cRT_3^2}{QE}, \quad \Theta_n = \frac{E(T_3 - T_n)}{RT_3^2}.$$

Здесь T — температура; x — пространственная координата; t — время; c — теплоемкость; ρ — плотность; λ — коэффициент теплопроводности; a — коэффициент температуропроводности; Q, E, k_0 — тепловой эффект, энергия активации и предэкспоненциальный множитель; R — универсальная газовая постоянная; Θ, ξ, τ — безразмерные температура, координата и время; η — степень превращения исходного вещества в продукт; n — степень зависимости скорости реакции от толщины слоя продукта и, следовательно, глубины превращения. При исследовании процесса зажигания полагаем, что температура зажигания T_3 существенно ниже адиабатической температуры горения T_r ($T_r = T_n + Q/c$).

При теоретическом анализе процесса зажигания конденсированного вещества постоянным потоком энергии простота и наглядность полученных результатов зависят от правильного выбора масштабной температуры (T_3). Если последнюю находить из условия

$$q_0 = q_{\text{хим}}(T_3, \eta_3), \quad (3)$$

где $q_{\text{хим}} = \int_0^\infty W_p dx$ — интегральная скорость тепловыделения, то прогрев при $\Theta_s < 0$ ($\Theta_s = \Theta(\xi = 0, \tau)$) можно рассматривать как инертный, так как тепловыделение от химической реакции $q_{\text{хим}}$ меньше потока тепла от нагревателя. Разогрев при $\Theta_s > 0$ определяется тепловыделением химической реакции, и его характерное время можно оценить как период индукции адиабатического теплового взрыва $\tau_{\text{ад}} < 1/W$ ($\Theta = 0, \eta = \eta_3$) [6]. Если обозначить через $\tau_{\text{ин}}$ время прогрева поверхности до нуля и рассматривать прогрев как инертный, то

$$\tau_{\text{ин}} = \Pi/4 \cdot \Theta_n^2/\sigma_0^2.$$

Время зажигания τ_3 , т. е. время достижения $\Theta_s \simeq \gamma^{-1}$, мало отличается от $\tau_{\text{ин}}$: $\tau_3 - \tau_{\text{ин}} \simeq \tau_{\text{ад}}$ [4], $\tau_{\text{ад}} \ll \tau_{\text{ин}}$, следовательно,

$$\tau_3 \simeq \tau_{\text{ин}} = \Pi/4 \cdot \Theta_n^2/\sigma_0^2. \quad (4)$$

Однако при таком подходе не ясно, какое значение η_3 нужно подставлять в (3) для определения T_3 . В использованных ранее теоретических подходах [6–8] считалось, что скорость химической реакции зависит только от температуры. Тогда равенство (3) имеет вид $q_0 = Q_{\text{хим}}(T_3)$ и позволяет определить T_3 .

При анализе зажигания для кинетических законов вида $f(\eta) = (\eta + \eta_0)^{-n}$ величина $Q_{хим}$ сильно зависит не только от температуры, но и от глубины превращения. Поэтому для определения T_3 , кроме (3), нужно еще одно соотношение, связывающее T_3 и η_3 . В данной работе предлагается в качестве замыкающего выражения использовать связь между температурой и глубиной превращения в стационарной волне горения с $T_{max} = T_3$:

$$T_3 = T_0 + (Q/c) \cdot \eta_3.$$

Тогда T_3 находится из равенства $q_0 = q_{ст}(T_3, \eta_3)$, где $q_{ст}(T, \eta)$ — зависимость потока тепла из зоны реакции в промежуточной волне горения от температуры и глубины превращения.

Такой способ определения масштабной температуры хорошо рекомендовал себя при анализе процесса зажигания конденсированного вещества при сложном механизме взаимодействия [5]. Промежуточная волна — это стационарная волна горения с $T_{max} = T_3$. Ее характеристики (поток тепла из зоны реакции $q_{ст}$, скорость распространения $\omega_{ст}$) определены в [9] и в безразмерных переменных имеют вид

$$q_{ст} = \sqrt{(n+1)(n+2)/\eta_{ст}^n}, \quad \eta_{ст} = \gamma \Theta_n,$$

$$\omega_{ст} = q_{ст}/\Theta_n.$$

Для обоснования применимости такого способа вычисления T_3 сравним время нахождения вещества в зоне прогрева промежуточной волны горения $\tau_{пр} \approx \omega_{ст}^{-2}$ и время прогрева вещества от $-\Theta_n$ до 0 при $\sigma_0 = q_{ст}$:

$$\tau_{пр} = \Theta_n^2/q_{ст}^2, \quad (5)$$

$$\tau_{ин} = \Pi/4 \cdot \Theta_n^2/q_{ст}^2. \quad (6)$$

Как видно из (5), (6), $\tau_{пр} \approx \tau_{ин}$, поэтому можно ожидать, что η ($\xi = 0, \tau = \tau_{ин}$) $\approx \eta_{ст}$. Непосредственная подстановка $q_{ст}$ в выражение (4) дает для τ_3 следующую зависимость:

$$\tau_3 = \Pi/4 \cdot \Theta_n^2/((n+1)(n+2)) \cdot \eta_{ст}^n. \quad (7)$$

Анализ выражения (7) показывает, что зависимость $\tau_3(\eta_{ст})$ при постоянном Θ_n и, следовательно, зависимость $\tau_3(\gamma)$ носит степенной характер, причем показатель в степенном законе равен порядку реакции.

Наряду с приближенным анализом численно решалась исходная система уравнений. Счет проводился по неявной разностной схеме с адаптирующей к изменению решения пространственной сеткой и переменным шагом по времени. Численным счетом проверяли допущения, положенные в основу теории, и основные выводы приближенного анализа, а также выполнение зависимостей τ_3 от основных характеристик процесса (Θ_n и $\eta_{ст}(\gamma)$), следующих из (7). Для удобства изложения обозначим величины $\eta(\xi = 0, \tau)$, $\Theta_s(\xi = 0, \tau)$ и τ в момент выполнения равенства $Q_{хим} = \sigma_0$ как η_3 , Θ_3 и $\tau_{3,т}$.

Прежде всего проверено, что равенство (3) достигается при $\Theta_3 \approx 0$. Действительно, результаты численного счета показали, что при изменении Θ_n и γ $-1 < \Theta_3 < 1$. Это объясняет слабое влияние параметра β на характеристики зажигания. Типичная зависимость скорости химического тепловыделения $Q_{хим} = \int_0^\infty W d\xi$ и температуры поверхности Θ_s от времени, полученная численным расчетом, показана на рис. 1. Видно, что равенство $Q_{хим} = \sigma_0$ достигается при $\Theta_3 \approx 0$.

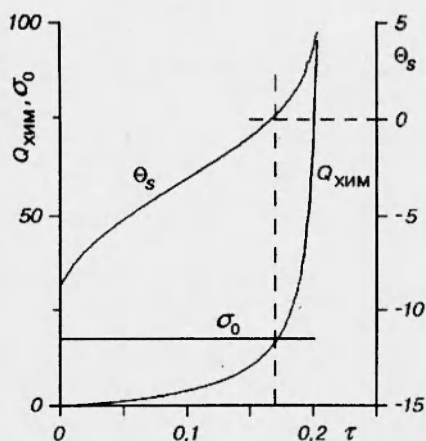


Рис. 1. Зависимости скорости химического тепловыделения и температуры поверхности от времени ($\Theta_H = 10$, $\beta = 0,05$, $n = 2$, $\gamma = 0,02$, $\eta_0 = 10^{-3}$).

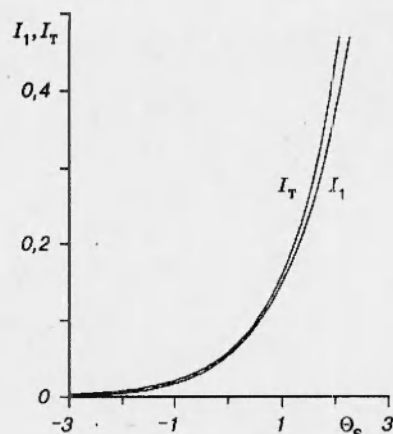


Рис. 2. Зависимости I_T и I_1 от температуры поверхности образца ($\Theta_H = 10$, $\beta = 0,05$, $n = 2$, $\gamma = 0,02$, $\eta_0 = 10^{-3}$).

Для проверки допущения, что при таком выборе масштабной температуры прогрев при $\Theta_s < 0$ можно рассматривать как инертный, поступали следующим образом. Рассчитывали значение интеграла

$$I_1 = \int_0^{\infty} \exp(\Theta/(1 + \beta \Theta)) d\xi, \quad (8)$$

а также находили его приближенное значение I_T в предположении, что профиль температуры «инертный». Тогда распределение температуры в поверхностных слоях близко к линейному с наклоном σ_0 . Учитывая также, что реакция сильно активированная ($\Theta_H \gg 1$), т. е. основной вклад в интеграл (8) дают поверхностные слои, из [6] имеем

$$I_T = 1/\sigma_0 \cdot \exp(\Theta_s).$$

Зависимости I_1 и I_T от температуры поверхности образца приведены на рис. 2, откуда видно, что при $\Theta_s < 0$ эти величины практически совпадают, т. е. распределение температуры близко к случаю с инертным прогревом. Линейность профиля температуры позволяет придать выражению $\sigma_0 = Q_{хим}$ ясный физический смысл: в момент $\tau = \tau_{з.т}$ тепловыделение от химической реакции равно теплоотводу в холодные слои вещества, что совпадает с критическими условиями теплового взрыва при перепаде температур между реакционным веществом и окружающей средой, большим единицы.

Численные расчеты показали, что $\eta_3 \approx 0,5\eta_{ст}$. И хотя η_3 не совпадает с $\eta_{ст}$, следующая из (7) степенная зависимость $\tau_3(\gamma)$ выполняется с высокой точностью. Так, например, при втором порядке реакции ($n = 2$) и постоянном $\Theta_H = 10$ повышение γ с 0,01 до 0,05 привело к изменению τ_3 в 25 раз, тогда как η_3 увеличилось всего в 5 раз.

Проверялось предположение о практическом совпадении длительности стадии инертного прогрева $\tau_{ин}$ со временем задержки зажигания τ_3 . Найдено, что $\tau_3 - \tau_{з.т} \approx (0,2 - 0,4)\tau_3$. С ростом n коэффициент при τ_3 увеличивается, что связано с более сильным торможением реакции нарастающим слоем продукта, разделяющим исходные реагенты и, следовательно,

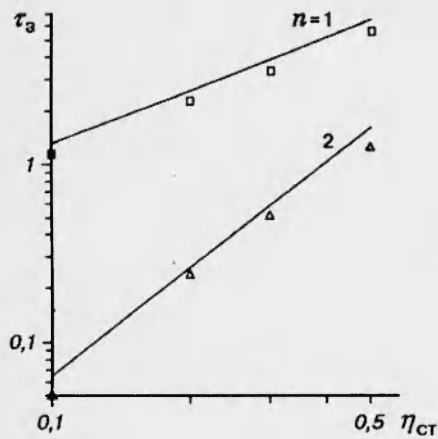


Рис. 3. Зависимости $\tau_3(\eta_{ст})$ при различных n ($\Theta_H = 10$, $\beta = 0,05$, $\eta_0 = 10^{-3}$).

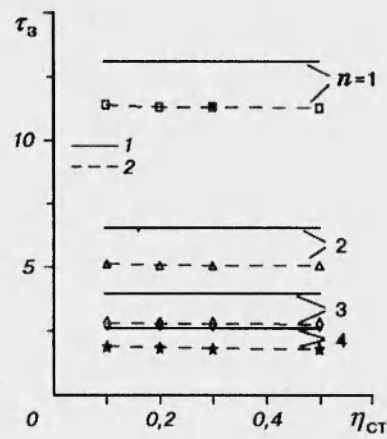


Рис. 4. Зависимость $\tau_3(\eta_{ст})$ для преобразованной системы уравнений. 1 — результаты приближенного анализа; 2 — численный счет.

увеличением длительности стадии теплового взрыва. Выражение (7) дает завышенную оценку для τ_3 , так как не учитывает вклад тепловыделения химической реакции в нагрев вещества.

На рис. 3 приведена зависимость времени зажигания τ_3 от параметра $\eta_{ст} = \gamma\Theta_H$ в логарифмических координатах (точки — результат численного интегрирования, кривые — приближенный анализ). Численный счет подтверждает следующую из теории степенную зависимость $\tau_3(\eta_{ст})$ при постоянном Θ_H . Тангенс угла наклона прямых, аппроксимирующих данные численного счета, равен n .

Сделана попытка подобрать такие безразмерные переменные, в которых характеристики зажигания $\tau_{ин}$, τ_3 не зависят от $\eta_{ст} = \gamma\Theta_H$. Согласно волновой теории зажигания, для этого необходимо и достаточно, чтобы в новых переменных от $\eta_{ст}$ не зависели характеристики промежуточной волны горения. Анализ выражения (7) позволил предположить, что введение новых временных и пространственных масштабов — $t'_* = t_* \cdot (\eta_k + \eta_0)^n$ и $x'_* = x_* \cdot (\eta_k + \eta_0)^{n/2}$ приведет к исчезновению зависимости τ_3 от $\eta_{ст}$. В новых безразмерных переменных система уравнений, описывающая процесс зажигания, имеет вид (1), (2) с источником $W' = W / (\eta_k + \eta_0)^n$. Граничные и начальные условия остаются без изменений. В измененных безразмерных переменных $\tau' = \tau / (\eta_k + \eta_0)^n$ и $\xi' = \xi / (\eta_k + \eta_0)^{n/2}$ характеристики промежуточной волны горения, вычисленные с помощью метода узкой зоны, имеют вид

$$\begin{aligned} \omega_{ст} &= \sqrt{(n+1)(n+2)/\Theta_H}, \\ q_{ст} &= \sqrt{(n+1)(n+2)}. \end{aligned} \quad (9)$$

Подставляя (9) в (4), получаем выражение

$$\tau_3 = \Pi/4 \cdot \Theta_H^2 / ((n+1)(n+2)),$$

для проверки которого численно решалась система (1), (2) с исправленным источником. Результаты расчетов приведены на рис. 4. Видно, что введение новых переменных τ' и ξ' действительно привело к исчезновению влияния параметров $\eta_{ст}$ и γ на τ_3 .

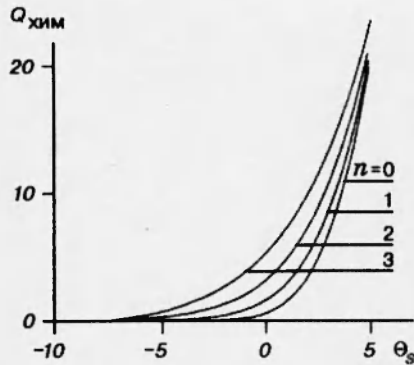


Рис. 5. Зависимость $Q_{\text{хим}}$ от температуры поверхности образца при изменении n ($\Theta_{\text{н}} = 10$, $\beta = 0,05$, $\gamma = 0,02$, $\eta_0 = 10^{-3}$).

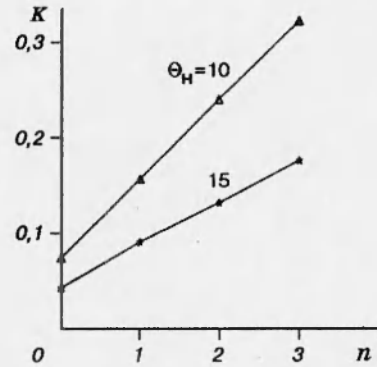


Рис. 6. Зависимость параметра K от степени торможения реакции слоем продукта n ($\beta = 0,05$, $\gamma = 0,05$, $\eta_0 = 10^{-3}$).

Результаты численных расчетов показывают, что с ростом n диапазон температур, где реакция протекает с заметной скоростью, увеличивается (рис. 5). Это означает, что вклад химического тепловыделения в разогрев вещества с ростом n должен повышаться, что позволяет понять, почему увеличивается разность $(\tau_3 - \tau_{\text{ин}})/\tau_3$ с ростом n . Для оценки вклада химического тепловыделения в разогрев вещества определяли величину

$Q'_{\text{хим}} = \int_0^{\tau_{3,\text{т}}} Q_{\text{хим}} d\tau$ и сравнивали ее с количеством тепла, полученным от внешнего источника

$$Q_{\text{н}} = \sigma_0 \tau_{3,\text{т}}.$$

Значение этого отношения $Q'_{\text{хим}}/Q_{\text{н}} = K$ показано на рис. 6. Отметим, что η_3 и Θ_3 имеют в новых переменных практически те же значения, что и в исходных, если величины определяющих параметров совпадают.

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Предложено находить масштабную температуру (температуру зажигания) из равенства внешнего теплового потока потоку тепла из зоны реакции в промежуточной волне горения с максимальной температурой, равной температуре зажигания.

2. Показано, что при температурах поверхности, меньших температуры зажигания, прогрев можно рассматривать как инертный, и длительность этой стадии составляет основную часть времени задержки зажигания τ_3 , что позволяет выразить τ_3 через характеристики промежуточной волны горения.

3. Определена функциональная зависимость τ_3 от основных параметров задачи: $\Theta_{\text{н}}$, $\eta_{\text{ст}}$ и n .

4. Установлено, что при постоянном $\Theta_{\text{н}}$ зависимость τ_3 от параметра $\eta_{\text{ст}}$ (и, следовательно, от γ) носит степенной характер, причем, показатель в степенном законе равен порядку реакции.

5. Найдено такое преобразование времени и координаты, которое позволило исключить влияние параметров $\eta_{\text{ст}}$ и γ на величину τ_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-02-16750).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. О некоторых особенностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 5. С. 1139–1142.
2. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г. и др. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонентов через слой тугоплавкого продукта // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8, № 2. С. 202–212.
3. Стовбун В. П., Барзыкин В. В., Шкадинский К. Г. Задача о зажигании постоянным тепловым потоком гетерогенных систем с конденсированными продуктами // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 2. С. 147–155.
4. Стовбун В. П., Барзыкин В. В., Шкадинский К. Г. О роли теплопотерь излучением при зажигании безгазовых гетерогенных систем лучистым потоком // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 6. С. 821–827.
5. Воронин К. Ю., Сеплярский Б. С. Зажигание постоянным тепловым потоком конденсированного вещества при протекании двух конкурирующих экзотермических реакций // Хим. физика. 1991. Т. 10, № 9. С. 1251–1258.
6. Вилюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ. Новосибирск: Наука, 1974.
7. Мержанов А. Г., Аверсон А. Э. Современное состояние тепловой теории зажигания. Черноголовка, 1970. (Препр./ АН СССР. Объед. ин-т хим. физики; № 16953).
8. Зельдович Я. Б., Баренблат Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
9. Мержанов А. Г. Новые элементарные модели второго рода // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 6. С. 1130–1133.

*Поступила в редакцию 5/VII 1994 г.,
в окончательном варианте — 24/XI 1994 г.*
