

ДИНАМИКА ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В ПОСЛЕИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРИОД

А. Г. Мержанов, Н. И. Озерковская, К. Г. Шкадинский

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка

Изучена динамика развития теплового самоускорения реакции и разогрева для безгазовых конденсированных составов в индукционном и послеиндукционном периодах вплоть до полного превращения вещества. Показано, что в широком диапазоне значений критерия Био Bi и макрокинетики «слабого» торможения распространение реакции по образцу имеет ярко выраженный фронтальный характер. Обнаружено два качественно различных механизма распространения фронта. Для больших значений Bi — это нормальное распространение фронта горения, инициированного зоной воспламенения. При малых значениях Bi распространение фронта — кажущийся эффект, обусловленный последовательным адиабатическим самовоспламенением отдельных порций вещества, неоднородно прогретого в течение индукционного периода. В последнем случае скорость распространения имеет смысл «фазовой» скорости.

ВВЕДЕНИЕ

В классической теории теплового взрыва [1–3] исследования концентрировались на индукционном периоде развития теплового самоускорения реакции и разогрева. Динамика процесса в послеиндукционный период оставалась в стороне. Отчасти это вызвано тем, что приложения теории связаны с определением безопасных условий переработки взрывчатых систем. Здесь требовалось исключить возможность возникновения взрыва, определить критические условия его возникновения и период индукции. В дальнейшем [4, 5] хорошо разработанная индукционная теория теплового взрыва нашла применение в качестве метода кинетического исследования. Заметим также, что анализ процессов в послеиндукционный период обычно требует учета дополнительных факторов (газодинамики, газификации исходных конденсированных веществ и т. п.), которые ведут к значительному усложнению математических моделей и методов их анализа.

В связи с развитием проблемы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6, 7] усилился интерес к тепловому взрыву как к синтетическому приему в неорганических системах [8]. Стремление к пониманию полного механизма этого явления выявило недостаточность известной «индукционной» информации. Для безгазовых систем, представляющих большой интерес в теории и практике СВС, исследование динамики теплового взрыва в послеиндукционный период воз-

можно в рамках исходной термокинетической модели. В данной работе методами вычислительного эксперимента продолжен начатый в [9] анализ всей нестационарной тепловой картины явления вплоть до полного превращения вещества.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Использовалась классическая система уравнений, которая в безразмерных величинах имеет следующий вид.

Уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \exp\left(\frac{\theta}{1 + A\Gamma \cdot \theta}\right) \varphi(\eta) + \frac{1}{Fk} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{n}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right). \quad (1)$$

Уравнение кинетики:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = Td \exp\left(\frac{\theta}{1 + A\Gamma \cdot \theta}\right) \varphi(\eta). \quad (2)$$

Граничные условия:

$$\xi = 0: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0; \quad \xi = 1: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = -Bi \theta. \quad (3)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0: \quad \theta = -Ze, \quad \eta = \eta_0. \quad (4)$$

Безразмерные переменные:

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0) \text{ — температура (разогрев),}$$

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \text{ — глубина превращения,}$$

$$\tau = \frac{k_0 \exp(-E/RT_0)}{T_d} t \text{ — время.}$$

Безразмерные параметры:

$$Fk = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \text{ — критерий}$$

Франк-Каменецкого,

$$Td = \frac{c\rho}{Q} \frac{RT_0^2}{E} \text{ — критерий Толдеса,}$$

$$Ar = \frac{RT_0}{E} \text{ — критерий Аррениуса,}$$

$$Bi = \frac{\alpha r}{\lambda} \text{ — критерий Био,}$$

$$Ze = \frac{E}{RT_0^2} (T_0 - T_{in}) \text{ — критерий Зельдовича.}$$

Обозначения: T — температура, T_0 — температура окружающей среды, T_{in} — начальная температура вещества; C — концентрация реагирующего вещества, C_0 — начальная концентрация; η_0 — начальная глубина превращения; t — время; E , k_0 , Q — соответственно энергия активации, предэкспоненциальный множитель и тепловой эффект реакции (на единицу объема вещества); ρ , c , λ — соответственно плотность, удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности вещества; α — коэффициент теплоотдачи от поверхности образца в окружающую среду; n — показатель симметрии образца (плоскопараллельный, цилиндрический, сферический); r — радиус образца.

Численное исследование системы (1)–(4) в такой постановке впервые проведено в работах [10, 11] с анализом нестационарной пространственно-неоднородной картины саморазогрева в течение низкотемпературного индукционного периода. Здесь были развиты фундаментальные представления о самовоспламенении и зажигании как о двух предельных режимах общего процесса — воспламенения. Исследование послеиндукционного периода (даже для такой простой модели, как (1)–(4)) требует расчета движения узкого, относительно размеров образца, динамического пограничного слоя (фронта) в условиях неоднородного разогрева и превращения, достигнутых в индукционный период.

Расчеты проводили в широком диапазоне значений критериев Fk , Td , Ar , Bi , Ze для различных геометрий и видов макрокинетической зависимости $\varphi(\eta)$. Полагается, что $\varphi(\eta) = 0$ при $\eta = 1$. В этой статье приведены результаты расчетов при разных значениях Bi , Fk и Ze , отвечающих практике высокотемпературного синтеза в режиме теплового взрыва (типичная ситуация — образец в печке или в графитовых прессформах). Эффективное значение Bi обычно находится в пределах $0,1 \div 100$. Для практики СВС также типичны экзотермичность (малые значения Td), активированность химического превращения (малые значения Ar) и внешнее тепловое воздействие ($Ze > 1$). Приведенные в статье результаты относятся к параболическому закону гетерогенной реакции: $\varphi(\eta) = 1/\eta$, для $Td = 0,02$, $Ar = 0,05$, $Ze = 5$, формы $n = 0$. Данные для простейшей макрокинетики $\varphi(\eta) = 1 - \eta$ и «логарифмического» взаимодействия компонентов через слой продукта $\varphi(\eta) = \exp(-m\eta)$ имеют качественно тот же вид, но несколько отличаются количественно. Заметим также, что значения параметра m выбирали соответствующими слабым кинетическим зависимостям и фронтам с узкой зоной реакции [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

На рис. 1 в плоскости параметров Fk , Bi представлены границы областей с качественно различающейся динамикой развития процесса. В области 1, соответствующей малым

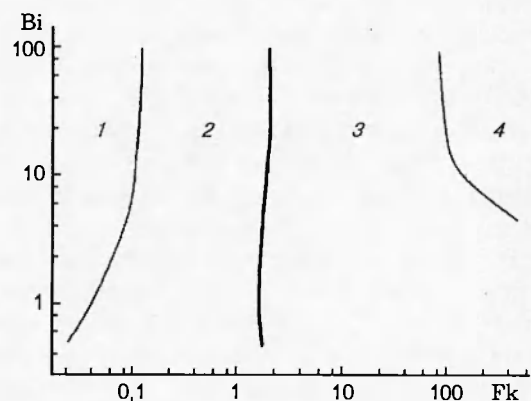


Рис. 1. Границы областей значений параметров с качественно различной динамикой процесса:

1 — нет взрыва, 2 — взрыв в центре, 3 — область переходных режимов, 4 — поверхностное зажигание

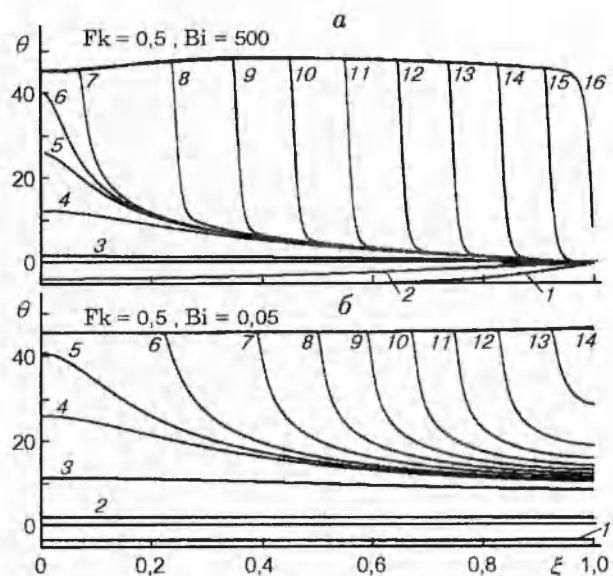


Рис. 2. Пространственно-временное распределение температуры:

a: 1 — $\tau = 8,8$, 2 — 86,6, 3 — 283,6, 4 — 323,021, 5 — 323,712, 6 — 323,769, 7 — 323,833, 8 — 324,272, 9 — 324,633, 10 — 324,978, 11 — 325,321, 12 — 325,665, 13 — 326,008, 14 — 326,352, 15 — 326,695, 16 — 327,038;
б: 1 — $\tau = 1600$, 2 — 2932,6, 3 — 2966,77168, 4 — 2967,62169, 5 — 2967,67325, 6 — 2967,74065, 7 — 2967,86665, 9 — 2968,0997, 10 — 2968,21134, 11 — 2968,32133, 12 — 2968,43077, 13 — 2968,54019, 14 — 2968,6502

значениям критерия Fk , теплообмен реагирующего вещества с окружающей средой настолько интенсивный, что не реализуется тепловое самоускорение и процесс не протекает в режиме теплового взрыва. В этом случае исходный состав прогревается до температуры окружающей среды и дальнейшее превращение идет объемно практически в изотермических условиях.

В области 2 динамика процесса резко меняется. В соответствии с теорией теплового взрыва индукционный период завершается быстрым ростом температуры в центре образца (воспламенением). Затем идет процесс распространения интенсивной реакции от центра к поверхности. Распространение реакции по образцу имеет ярко выраженный фронтальный характер (в виде перемещающегося резкого перепада температуры и глубины превращения между сгоревшей и несгоревшей частями образца). На рис. 2 в качестве примера изображено распределение температуры в образце для различных значений Bi в последовательные мо-

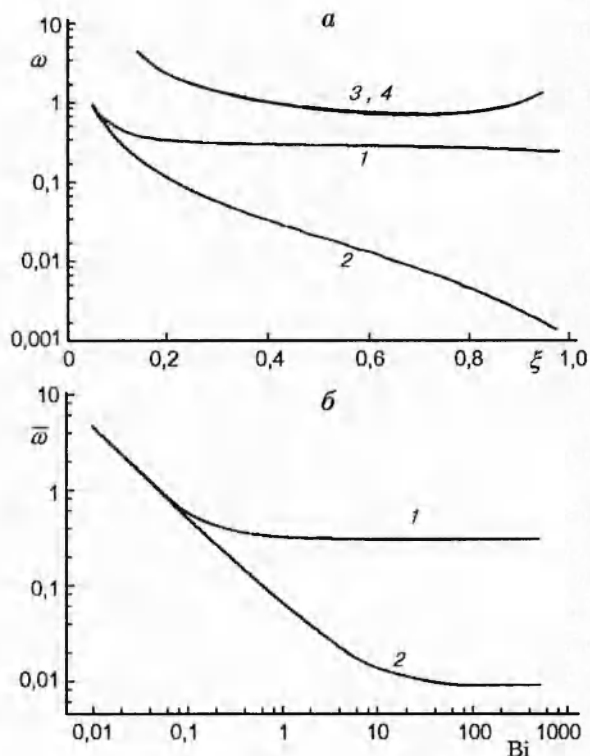


Рис. 3. Скорость перемещения фронта реакции:

a — зависимости скорости фронта от пространственной координаты: для $Bi = 50$, $Fk = 0,5$ кривая 1 — с теплопроводностью, 2 — без теплообмена; для $Bi = 0,05$, $Fk = 0,5$ кривая 3 — с теплопроводностью, 4 — без теплообмена; *б* — зависимости средней скорости горения от критерия Bi : 1 — с теплопроводностью, 2 — без теплообмена

менты времени, охватывающие как индукционную, так и послеиндукционную стадию.

Принципиальный вопрос исследования — это механизм распространения фронта в послеиндукционный период. Для выяснения механизма были проведены специальные расчеты, в которых по достижению в центре образца большой глубины превращения ($\eta = 0,95$) отключалась теплопроводность. В этом случае теплообмена между точками реагирующего состава нет и реакция в неоднородном температурном поле протекает адиабатически (формально $Fk = \infty$).

На рис. 3 представлены зависимости скорости фронта ω ($\omega = d\xi^*/d\tau$) при $\eta(\xi^*, \tau) = 0,75$ от ξ и средней скорости $\bar{\omega}$ от параметра Bi для основного и специального (с отключенной теплопроводностью) случаев. При больших значениях Bi процесс в тепловом отноше-

нии лимитируется внутренней теплопередачей, а температура поверхности почти постоянна и равна температуре окружающей среды. Видим, что для таких Bi имеет место сильное различие в скоростях (при отключенной теплопроводности скорость фронта на порядки меньше, чем при наличии теплопроводности).

При малых значениях Bi , когда процесс лимитируется внешним теплообменом, температура на поверхности образца растет так же, как и во всем объеме вещества, и температурное поле в образце в индукционной стадии почти однородно. Для таких Bi кривые $\omega(\xi)$ для двух случаев практически сливаются.

Механизм распространения фронта горения в послеиндукционный период для двух предельных случаев (большие и малые значения Bi) принципиально различен. В первом случае наблюдается нормальное распространение фронта горения (механизм Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого), обусловленное теплопередачей тепла от высокотемпературных продуктов к исходному составу. Во втором случае — это кажущийся эффект, здесь мы имеем дело с последовательным адиабатическим самовоспламенением очередных порций вещества, практически потерявших тепловзаимодействие друг с другом. Таким образом, скорость распространения фронта в предельном случае малых значений Bi — это фиктивная величина, имеющая смысл «фазовой скорости». Очевидно, что наличие двух режимов распространения пламени в послеиндукционный период связано с неоднородностью температурного поля, создаваемого в индукционной стадии и регулируемого величиной Bi . Переход от одного режима распространения к другому иллюстрирует зависимость средней скорости перемещения фронта $\bar{\omega}$ от величины Bi (см. рис. 3, б).

При увеличении Fk меняется местоположение теплового воспламенения. Переходная область 3 на рис. 1 относится к значениям параметров, для которых зона интенсивного теплового самоускорения (т. е. воспламенения) смещается с центра образца к его поверхности. И наконец, для параметров в области 4 (см. рис. 1) происходит переход к режиму зажигания с поверхности. Здесь процесс воспламенения сосредоточен вблизи поверхности и его динамика не меняется от изменения размеров образца. Внутренние части образца практически не испытывают теплового воздействия по-

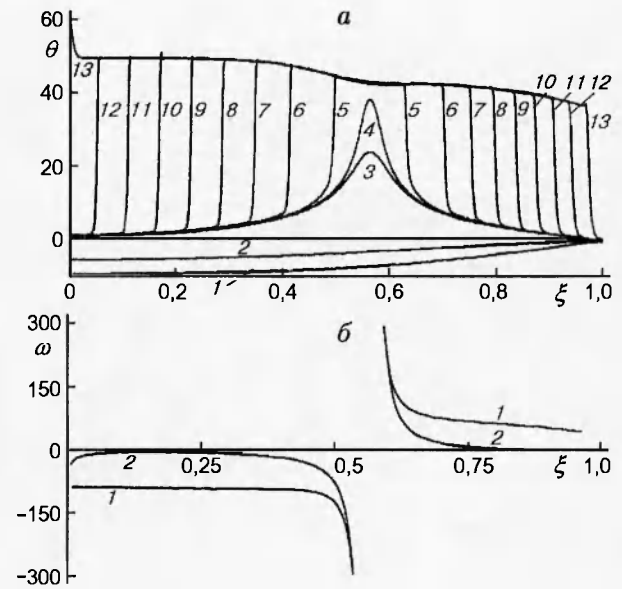


Рис. 4. Динамика теплового взрыва в переходной области:

a — пространственно-временное распределение температуры для $Bi = 100$, $Fk = 5$: 1 — $\tau = 0,40015$, 2 — 1,52015, 3 — 2,57625, 4 — 2,57632, 5 — 2,57665, 6 — 2,57752, 7 — 2,57824, 8 — 2,57891, 9 — 2,57957, 10 — 2,58022, 11 — 2,58086, 12 — 2,58151, 13 — 2,58220; *b* — зависимости скорости распространения фронтов от пространственной координаты: 1 — с теплопроводностью, 2 — без теплообмена

верхности. На рис. 4 для параметров из области 3 представлено распределение температуры в образце в последовательные моменты времени, охватывающие как индукционную, так и послеиндукционную стадию. В течение индукционного периода в образце создаются неоднородные поля температуры и концентрации. Между поверхностью и центром сосуда возникают наиболее благоприятные условия для теплового самоускорения (воспламенения). Формируются два фронта горения, один из которых направляется к центру, а другой к поверхности. Энергия экзотермического химического превращения идет не только на повышение температуры среды, но и отводится в низкотемпературную и менее прореагировавшую часть состава, создавая там избыток энтальпии (из-за различия коэффициентов диффузии и теплопроводности). Таким образом, в образовавшихся фронтах имеется характерный для безгазового горения избыток энтальпии, а результирующая температура продуктов в зоне воспламенения не самая высокая. В других точках состава к приходу фронта го-

рения она становится выше. При малых значениях Bi этот эффект отсутствует. Сформированный во фронте избыток энтальпии перемещается вместе с фронтом. Когда фронт достигает центра, избыточность энтальпии проявляется в резком повышении температуры в центре образца (сверхадиабатический эффект [13]). Фронт, достигший поверхности, отдает избыточную энергию окружающей среде.

Для параметров Bi и Fk , отвечающих области 3 на рис. 1, двум фронтам соответствуют две «ветви» скорости горения (см. рис. 4). Здесь также исследовался вопрос о механизме распространения фронта в послеиндукционный период, изучалась роль теплопереноса в этом процессе. Для больших значений Bi процесс лимитируется внутренней теплопередачей и механизм распространения соответствует описанному Я. Б. Зельдовичем и Д. А. Франк-Каменецким. Для малых Bi скорость фронта имеет смысл фазовой скорости, когда отдельные порции вещества последовательно самовоспламеняются.

В области 4 на рис. 1 динамика процесса соответствует классической теории зажигания. Фронт горения формируется вблизи поверхности и распространяется к центру. Чем меньше критерий Bi , тем больший размер образца (большие значения Fk) необходим для реализации этого режима. Для практики типичны достаточно большие значения Bi , и фронт, распространяемый в постиндукционный период (после времени зажигания), лимитируется теплопередачей от горячих продуктов к низкотемпературной исходной среде.

Применительно к процессам СВС данное исследование имеет специфический интерес. Важно знать, сколько вещества реагирует объемно в индукционный период и сколько — в волне горения в послеиндукционный период. Для этого изучались величины средней глубины превращения $\bar{\eta}$ в индукционный период ($\eta_{ind} = \bar{\eta} = \int \eta(\xi, \tau_{ind}) d\xi$, где период индукции определяется из условия $\max_{\xi} \eta(\xi, \tau_{ind}) = 0,95$ и соответственно в стадии фронтального распространения $\eta_f = 1 - \eta_{ind}$). При таком подходе мы игнорируем переходную стадию между индукционным и фронтальным режимами реагирования как не имеющую принципиального значения.

На рис. 5 приведены типичные зависимости η_{ind} от Bi и зависимости η_{ind} от Fk . Из вида этих кривых можно заключить, что в области

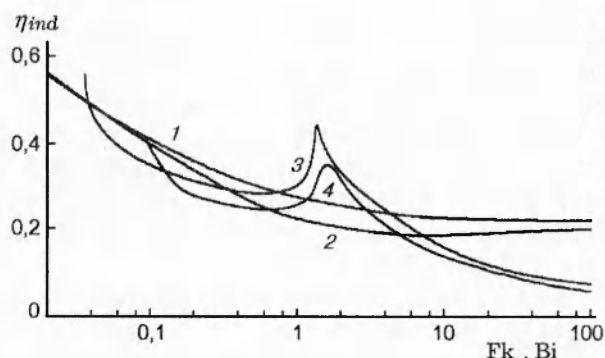


Рис. 5. Зависимости средней глубины превращения в индукционной стадии от параметров Bi и Fk :

1 — $Fk = 0,5$, Bi — переменный; 2 — $Fk = 5$, Bi — переменный; 3 — $Bi = 1$, Fk — переменный; 4 — $Bi = 5$, Fk — переменный

характерных для СВС значений параметров Bi и Fk значительная часть вещества реагирует в постиндукционный период во фронтальном режиме. Отметим, что на кривой зависимости объемной доли превращения от Fk имеется максимум, который сосредоточен на границе областей 2 и 3. Это объясняется расширением объема зоны теплового воспламенения. Уменьшение средней глубины превращения $\bar{\eta}$ при $Fk \rightarrow \infty$ легко объяснимо. Здесь весь индукционный процесс сосредоточен вблизи поверхности на практически постоянном объеме. Поэтому с увеличением размеров образца отношение объема зоны зажигания к общему объему образца уменьшается, следовательно, средняя глубина превращения за индукционный период с ростом Fk будет также уменьшаться.

ВЫВОДЫ

Результаты данной работы позволяют дать количественную оценку различных мнений, высказанных в научной литературе, о режиме теплового взрыва как приеме высокотемпературного синтеза в неорганических системах. Данные исследования подтверждают высказанное в [7] соображение о том, что способ проведения синтезов в режиме теплового взрыва также относится к процессам СВС, поскольку имеет значительную самораспространяющуюся стадию. Более правильно не противопоставлять СВС и тепловой взрыв, как это сделано в [14], а говорить о двух режимах СВС — при поверхностном (зажигание) и объемном (тепловой взрыв) инициировании самораспро-

страняющихся волн синтеза. При поверхностном инициировании фронт горения распространяется по смеси с постоянными исходными составами и температурой. Синтез осуществляется в одинаковых условиях. В устойчивом режиме распространения фронта мы получаем однородный (за исключением областей инициирования и погасания) продукт.

При инициировании фронтальных режимов тепловым взрывом за индукционный период создаются неоднородные поля температуры и глубины превращения (в специфическом режиме) исходного состава. В дальнейшем окончательное превращение идет в нестационарном фронтальном режиме. В таких случаях следует ожидать изменения качества продуктов. Эти изменения могут оказаться целесообразными для получения функционально-градиентных материалов и малоприемлемыми при получении однородных гомогенных продуктов. Хорошо известна зависимость устойчивости фронта высокотемпературного синтеза от начальной температуры. Предварительный прогрев состава в течение индукционного периода до более высоких температур делает устойчивее фронтальный синтез в постиндукционный период. Для слабозкотермических систем начальный прогрев состава также может оказаться полезным технологическим приемом, обеспечивающим надежное распространение волны синтеза.

Таким образом, исследование постиндукционных периодов теплового взрыва представляет научный и практический интерес.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (код проекта 355).

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 3-е изд. М.: Наука, 1987. С. 491.
2. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г. Теория теплового взрыва: от Н. Н. Семенова до наших дней // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 6. С. 3-44.
3. Семенов Н. Н. О теории горения // Журн. рус. физ.-хим. о-ва. 1928. Т. 60. С. 241-250.
4. Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И. Современное состояние теории теплового взрыва // Успехи химии. 1966. Т. 35, № 4. С. 656-683.
5. Мержанов А. Г. Неизотермические методы в химической кинетике // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 1. С. 4-36.
6. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 366-369.
7. Merzhanov A. G. Worldwide evolution and present status of SHS as a branch of modern R&D // Intern. J. Self-Propagating High-Temp. Synthesis. 1997. V 6, N 2. P. 119-163.
8. Barzykin V. V. High-temperature synthesis in a thermal explosion regime // Intern. J. Self-Propagating High-Temp. Synthesis. 1993. V. 2, N 4. P. 391-405.
9. Мержанов А. Г., Озерковская Н. И., Шкадинский К. Г. О протекании теплового взрыва в послеиндукционный период // Докл. РАН. 1998. Т. 362, № 1. С. 60-64.
10. Мержанов А. Г., Абрамов В. Г., Гонтковская В. Т. О закономерностях перехода от самовоспламенения к зажиганию // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148, № 1. С. 156-159.
11. Абрамов В. Г., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г. К теории теплового воспламенения. Сообщение 1. Закономерности перехода от самовоспламенения к зажиганию // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 3. С. 429-437; К теории теплового воспламенения. Сообщение 2. Влияние внешнего теплообмена на характеристики воспламенения // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 5. С. 823-827; К теории теплового воспламенения. Сообщение 3. Закономерности перехода от самовоспламенения к зажиганию в системах с автокаталитическим механизмом разложения // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 1. С. 26-29.
12. 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.
13. Шкадинский К. Г. Особенности выхода на установившийся режим горения при зажигании безгазовых составов накаленной поверхностью // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, № 3. С. 332-336.
14. Varma A., Lebrat J. P. Combustion synthesis of advanced materials // Chem. Eng. Sci. 1992. V. 47, N 9-11. P. 2179-2194.

Поступила в редакцию 2/III 1999 г.