

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ ГОРЕНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ

П. С. Гринчук, О. С. Рабинович

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
gps@hmti.ac.by, orabi@hmti.ac.by

Рассмотрено горение гетерогенных смесей с зависимостью скорости реакции от температуры, описываемой ступенчатой функцией. Предложена двумерная математическая модель процесса, в которой, помимо прочих факторов, учитывается случайность распределения частиц топлива по смеси и их неизотермичность. Методом численного моделирования проведено сравнительное исследование концентрационного предела горения для двух типов гетерогенных систем, обладающих одинаковой средней плотностью топлива: с равномерным распределением топлива по всем частицам смеси и с его распределением по случайной выборке частиц. Показано, что с возрастанием степени гетерогенности (уменьшением безразмерного коэффициента межчастичного теплообмена Bi) концентрационный предел горения для систем обоих типов становится значительно выше своего «термодинамического» значения, а верхней границей предела является вдвое большая величина. Обнаружены различия значений концентрационного предела и скорости горения для гетерогенных систем указанных типов. Продемонстрирована связь предела горения случайной системы с перколяционным фазовым переходом, который имеет место в гетерогенной конденсированной смеси с редкими включениями топлива. Предложен аналитический подход для оценки пороговой концентрации топлива в таких системах, основанный на задаче перколяции на случайных узлах.

Ключевые слова: гетерогенные конденсированные смеси, структурно-разупорядоченные системы, теория перколяции, концентрационный предел горения.

ВВЕДЕНИЕ

При описании горения конденсированных систем традиционно используется приближение сплошной среды, где полагается, что все параметры системы являются непрерывными функциями координат, а гетерогенность системы учитывается путем выбора кинетических зависимостей специфического вида. Однако для гетерогенных систем, в которых масштаб гетерогенности сравним с шириной зоны горения, квазигомогенный подход не является адекватным и возникает необходимость существенного пересмотра представлений о структуре фронта горения и закономерностях его распространения. Недостаточность квазигомогенного подхода, очевидная для макрогетерогенных систем, была также убедительно продемонстрирована и для микрогетерогенных смесей, применяющихся в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и подобных ему [1–4]. Проведенные в ука-

занных работах экспериментальные исследования с пространственным разрешением в десятки микрометров и временным в сотни микросекунд выявили нестационарный и неоднородный характер горения таких систем (так называемые эстафетный или сцинтилляционный режимы).

Можно ожидать также, что при ярко выраженной гетерогенности системы, когда горение развивается на отдельных частицах и их агломератах, важную роль будет играть случайность распределения частиц топлива по системе [5–7]. По-видимому, типичные для процессов горения критические явления (тепловой взрыв, зажигание, пределы горения) должны быть особенно чувствительными к указанному фактору.

Цель настоящего исследования — изучение влияния гетерогенности и пространственной разупорядоченности системы на характеристики процесса горения и, в первую очередь, на концентрационный предел.

В работе рассмотрена одна из наиболее простых моделей гетерогенного горения, в которой отсутствуют транспорт реагентов и

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты T00-171 и T02P-031).

конвективные эффекты. Гетерогенная система представляет собой смесь частиц топлива и инертного наполнителя, между которыми имеются тонкие газовые прослойки. Предполагается, что второй химический компонент (окислитель), необходимый для сгорания топлива, всегда присутствует в избытке. Химическая кинетика горения описывается ступенчатой зависимостью скорости реакции от температуры: скорость реакции равна нулю при низкой температуре смеси и резко возрастает до постоянного значения при достижении температуры иницирования реакции θ_{in} . Эту температуру можно рассматривать как температуру плавления одного из конденсированных реагентов [1, 2, 8], однако эндотермический эффект плавления реагента в модели не учитывается, предполагается, что он значительно меньше теплового эффекта реакции.

Исследуемую модель следует рассматривать как идеализацию, удобную для начального анализа основных закономерностей горения в гетерогенных средах. В значительной мере подобные модели были использованы в работах [2, 4].

Можно привести ряд примеров практических систем, близких к рассматриваемой модели. В первую очередь, следует упомянуть сильноразбавленные механоактивированные смеси, в которых реакционноспособная частица представляет собой агломерат, состоящий из многих чередующихся слоев обоих реагирующих компонентов (см. [9] и библиографию в ней). Другая экспериментальная система, во многом близкая рассматриваемой, была исследована в работе [10], где изучалось горение смеси хлората натрия NaClO_3 , катализатора, стимулирующего разложение NaClO_3 , и небольшой добавки олова (1 ÷ 5 об. %). Сильноэкзотермическая реакция олова с малой долей кислорода, выделяемого при разложении хлората натрия, обеспечивает устойчивое сгорание заряда. Такая система применяется для аварийной генерации кислорода в космических аппаратах, самолетах, подводных лодках, угольных шахтах и т. д. [11]. Несмотря на то, что полная аналогия между предлагаемой ниже моделью и этой экспериментальной системой отсутствует, так как модель не учитывает экзотермический эффект разложения хлората натрия и конвективный перенос энергии и газообразного реагента, можно говорить об их качественной близости.

Одним из наиболее важных параметров,

определяющих условия горения системы, является концентрация топлива в ней. В тех случаях, когда скорость химических превращений описывается аррениусовской зависимостью, концентрационный предел горения может возникнуть только при определенном уровне теплопотерь. Для систем же, характеризующихся ступенчатой зависимостью скорости химической реакции от температуры, концентрационный предел горения возникает даже при адиабатической изоляции системы. Такой предел, который можно назвать термодинамическим, существует уже в приближении сплошной среды (см. работу [12] и библиографию в ней) и имеет простую интерпретацию: топлива должно хватить как минимум для того, чтобы прогреть всю систему до температуры иницирования реакции. Однако, как будет показано ниже, учет гетерогенности и фактора случайности в распределении частиц топлива по пространству существенно изменяет указанный предел. В работе также показано, что концентрационный предел горения гетерогенных конденсированных смесей (ГКС) непосредственно связан с существованием в разупорядоченных системах геометрического (перколяционного) фазового перехода и что горение ГКС с редкими включениями топлива может быть описано в рамках задачи о перколяции на случайных узлах.

МОДУЛЬ ГОРЕНИЯ ГКС

Рассмотрим следующую двумерную модель ГКС (рис. 1). Базовым элементом является элементарная ячейка, которая включает в себя как твердую фазу (эффективную частицу), так и химически инертные газовые прослойки. Все ячейки системы обладают одинаковыми физическими (теплопроводность, плотность и т. д.) и геометрическими (форма, размер) свойствами и различаются только начальным химическим составом твердой фазы: частица содержит либо топливо, либо инертный компонент. При этом предполагается, что присутствие топлива в ячейке означает наличие в ней всех необходимых для реакции конденсированных компонентов. В процессе реагирования ячеек, содержащих топливо, изменяется их локальный химический состав, который характеризуется степенью конверсии η . В качестве модели химической кинетики, как отмечалось во введении, используется ступенчатая зависимость скорости химической реакции от темпе-

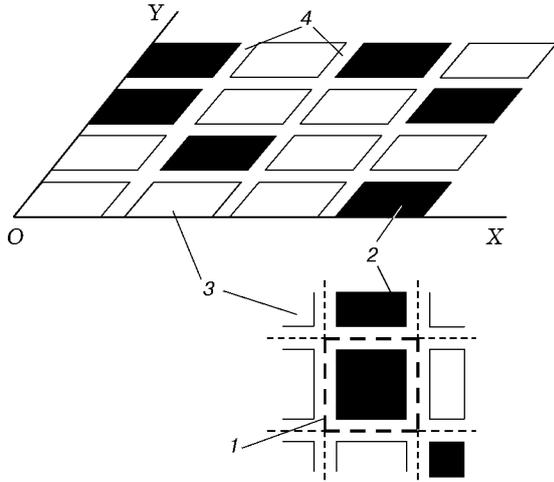


Рис. 1. Геометрическая схема двумерной гетерогенной реакционной среды:

1 — элементарная ячейка, 2 — горючие частицы (темные клетки), 3 — инертные частицы (светлые клетки), 4 — газовые прослойки

ратуры. Отметим, что в предлагаемой модели не учитываются эффекты, связанные с растеканием расплавленных компонентов, а также полагается, что внешние теплопотери отсутствуют.

В предлагаемой модели уравнения теплопроводности и химической кинетики имеют следующий вид:

$$\rho c_p \frac{\partial T_{ij}}{\partial t} = \lambda_s \left(\frac{\partial^2 T_{ij}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{ij}}{\partial y^2} \right) + p_{ij} \rho Q W(T_{ij}, \eta_{ij}), \quad (1)$$

$$\frac{d\eta_{ij}}{dt} = W(T_{ij}, \eta_{ij}) \quad (\text{для частиц с } p_{ij} \neq 0), \quad (2)$$

$$W(T, \eta) = \frac{1}{\tau_r} H(T - T_{in}) H(1 - \eta). \quad (3)$$

Здесь T_{ij} и η_{ij} — температура и степень конверсии в частице ячейки, i и j — порядковые номера частиц по осям X и Y соответственно, $i = 1, \dots, L$, $j = 1, \dots, L$, L — размер моделируемой системы; ρ , c_p , λ_s — плотность, теплоемкость и теплопроводность частиц соответственно; p_{ij} — относительная массовая концентрация топлива в частице; Q — удельная теплота сгорания топлива; τ_r — характерное время реакции; $H(x)$ — функция Хэвисай-

да; T_{in} — температура иницирования реакции. В работе исследованы системы, соответствующие двум способам распределения топлива по частицам (ячейкам). К первому типу относятся системы (называемые далее регулярными), в которых топливо равномерно распределено по всем частицам. Для таких систем начальная концентрация топлива в каждой частице $p_{ij} = \langle p_{ij} \rangle = p$, где p — заданное среднее значение концентрации топлива в системе ($0 \leq p_{ij} \leq 1$). В системах второго типа (случайные или разупорядоченные системы) топливо распределено по случайной выборке частиц, для которых его концентрация p_{ij} принимает значение 1, а в остальных частицах $p_{ij} = 0$, так что $\langle p_{ij} \rangle = p$. Для систем обоих типов степень конверсии η_{ij} частицы, содержащей топливо, определена как доля сгоревшего топлива по отношению к его первоначальному количеству, содержавшемуся в данной частице.

После обезразмеривания система (1)–(3) приобретает вид:

$$\frac{\partial \theta_{ij}}{\partial \tau} = S \left(\frac{\partial^2 \theta_{ij}}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \theta_{ij}}{\partial \psi^2} \right) + p_{ij} \Phi(\theta_{ij}, \eta_{ij}), \quad (4)$$

$$\frac{d\eta_{ij}}{d\tau} = \Phi(\theta_{ij}, \eta_{ij}) \quad (\text{для частиц с } p_{ij} \neq 0), \quad (5)$$

$$\Phi(\theta, \eta) = H(\theta - \theta_{in}) H(1 - \eta). \quad (6)$$

Здесь $\theta = (T - T_0)/\Delta T_{ad}$ — безразмерная температура, T_0 — начальная температура системы, $\Delta T_{ad} = Q/c_p$ — адиабатический разогрев частицы в результате сгорания содержащегося в ней топлива (с концентрацией $p_{ij} = 1$); $S = x_r^2/d^2$ — безразмерная температуропроводность, $x_r = \sqrt{\lambda_s t_r / \rho c_p}$ — масштаб зоны реакции, d — размер частицы; $\xi = x/d$, $\psi = y/d$ — безразмерные пространственные координаты; $\tau = t/\tau_r$ — безразмерное время. Отметим, что при таком способе обезразмеривания величина θ может изменяться в пределах $0 \div 1$, а размер частицы принят равным 1.

Тепловые потоки на каждой из четырех границ ячейки определяются разностью температур и критерием Био:

$$\text{Bi}(\theta_{ij}|_l - \theta_{i-1,j}|_r) = -\frac{\partial \theta_{ij}}{\partial \xi} \Big|_l, \quad (7)$$

$$\text{Bi}(\theta_{i+1,j}|_l - \theta_{ij}|_r) = \frac{\partial \theta_{ij}}{\partial \xi} \Big|_l, \quad (8)$$

$$\text{Bi}(\theta_{ij}|_d - \theta_{i,j-1}|_u) = -\frac{\partial\theta_{ij}}{\partial\psi}\Big|_d, \quad (9)$$

$$\text{Bi}(\theta_{i,j+1}|_d - \theta_{ij}|_u) = \frac{\partial\theta_{ij}}{\partial\psi}\Big|_d, \quad (10)$$

где индексы l , r и u , d соответствуют левой, правой и верхней, нижней границам ячейки. В данном случае критерий Био имеет вид $\text{Bi} = \alpha_{eff}d/\lambda_s$, где α_{eff} — эффективный коэффициент теплообмена между частицами. Как отмечалось выше, каждая элементарная ячейка рассматривается не как точка, а как объект с внутренним распределением температуры и степени конверсии (см. также [8]). Перенос тепла внутри частицы определяется кондуктивным механизмом с некоторым коэффициентом теплопроводности. Оценки показали, что лучистый теплообмен между частицами размером порядка 100 мкм пренебрежимо мал по сравнению с теплопроводностью по межчастичным контактам и газовым прослойкам. Два последних механизма переноса тепла между частицами включены в эффективный коэффициент теплообмена α_{eff} .

Значение Bi было оценено в предположении, что размер частиц смеси находится в интервале $d \approx 100 \div 300$ мкм. В соответствии с работой [13] относительная эффективная толщина газовых прослоек между сферическими частицами δ/d не зависит от размера частиц и составляет $0,03 \div 0,06$. Основная цель введения в модель инертных газовых прослоек состоит в учете теплового сопротивления между соседними частицами системы. Тот факт, что относительная толщина этих прослоек мала [13], позволяет учесть их существование посредством граничных условий теплообмена для отдельной частицы, но при численном моделировании дает возможность полагать, что толщина этих прослоек равна нулю. Тогда получаем оценку: $\text{Bi} = \alpha_{eff}d/\lambda_s \approx \lambda_g d/\lambda_s \delta \approx 0,1$, здесь λ_g — теплопроводность газа. В работе исследовались системы с $\text{Bi} = 0,1 \div 0,5$, $S = 0,1 \div 0,5$. Такой выбор связан с тем, что при $S \gtrsim 1$ в системе реализуется гомогенный режим горения, а при $S \lesssim 0,01$ не возникает каких-либо качественно новых явлений по сравнению с используемым диапазоном значений $0,1 \div 0,5$.

На верхней, нижней и правой границах системы задавались адиабатические граничные условия. Инициирование горения осуществлялось путем задания достаточно высокой температуры поджига на левой границе системы:

$$\theta_{1j}|_{\xi=0} = \theta_{ign} = 0,5. \quad (11)$$

После завершения поджига, а именно после сгорания нескольких первых слоев, условие (11) заменялось адиабатическим:

$$\frac{\partial\theta_{1j}}{\partial\xi}\Big|_{\xi=0} = 0. \quad (12)$$

Начальное условие для степени конверсии имеет следующий вид:

$$\eta|_{\tau=0} = 0. \quad (13)$$

Система безразмерных уравнений (4)–(13) решалась численно, при этом использовалась равномерная сетка с 49 узлами (7×7) на одну ячейку. Моделируемая область содержала 2 500 ячеек, т. е. размер системы составлял $L = 50$. Температура внутри каждой частицы рассчитывалась по явной конечно-разностной схеме, а температуры на границах частиц — по неявной схеме, чтобы избежать нефизических осцилляций. Случайное распределение топлива по частицам осуществлялось с помощью следующего алгоритма: а) для каждой ячейки генерировалось псевдослучайное число ζ , равномерно распределенное в интервале $[0, 1]$; б) если выполнялось условие $\zeta \leq p$, то полагалось, что частица полностью состоит из топлива ($p_{ij} = 1$), в противном случае ($\zeta > p$) частица считалась инертной ($p_{ij} = 0$). Такой алгоритм позволил обеспечить, с одной стороны, абсолютную хаотичность распределения частиц топлива по системе, а с другой — выполнение условия $\langle p_{ij} \rangle = p$. Для систем со случайным распределением топлива для заданного набора параметров ($S, \text{Bi}, \theta_{in}, p$) генерировалось $100 \div 200$ образцов, для каждого из которых решалась система уравнений (4)–(13). После этого находились средние параметры процесса, которые для ряда случаев сопоставлялись с результатами, полученными для систем с равномерным распределением топлива с тем же набором параметров.

ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ: РЕГУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ

Рассмотрим вначале случай горения гетерогенной системы с равномерным распределением топлива и далее будем использовать его как «фон» для демонстрации роли случайного распределения. Реперной точкой для такого рассмотрения может служить известный результат, полученный для гомогенных систем

со ступенчатой кинетикой [14]: концентрационный предел горения для таких систем равен температуре инициирования реакции (в безразмерных переменных):

$$p_{cr} = \theta_{in}. \quad (14)$$

Этот результат отражает почти очевидный факт: для распространения волны экзотермической реакции по гомогенной системе с рассматриваемой кинетикой необходимо такое содержание топлива, сгорание которого обеспечит прогрев системы как минимум до температуры инициирования реакции.

Гомогенная модель не учитывает тепловых сопротивлений, возникающих в местах контактов частиц, и поэтому не отражает важного свойства гетерогенных систем. Роль, которую играют границы частиц в процессе горения, можно понять, анализируя описанную выше модель гетерогенной смеси с равномерным распределением топлива.

Хорошо известно, что если привести в соприкосновение два полубесконечных тела с одинаковыми теплофизическими свойствами, температура которых в начальный момент равна T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$), то температура любой точки более холодного тела в процессе теплообмена не превысит значения $(T_1 + T_2)/2$ [15], которое является равновесной температурой системы двух тел. Для исследуемой проблемы данное рассуждение имеет важное следствие. Предположим, что в рассматриваемой гетерогенной модели реагирующая частица в результате химической реакции прогрелась до температуры $\theta_{max} = p$. Пусть сгоревшая частица находится в контакте с непрореагировавшей частицей топлива, температура которой в начальный момент $\theta_0 = 0$. Тогда первая частица сможет прогреть вторую только до температуры $\theta = (\theta_{max} + \theta_0)/2 = p/2$. Реакция во второй частице начнется в том случае, если данная температура будет больше температуры инициирования реакции θ_{in} (согласно используемой модели химической кинетики). Таким образом, для гетерогенной модели конденсированной среды с равномерным распределением топлива по всем частицам получаем следующее предельное соотношение между критической концентрацией топлива в частицах и температурой инициирования реакции:

$$p_{cr} = 2 \theta_{in}. \quad (15)$$

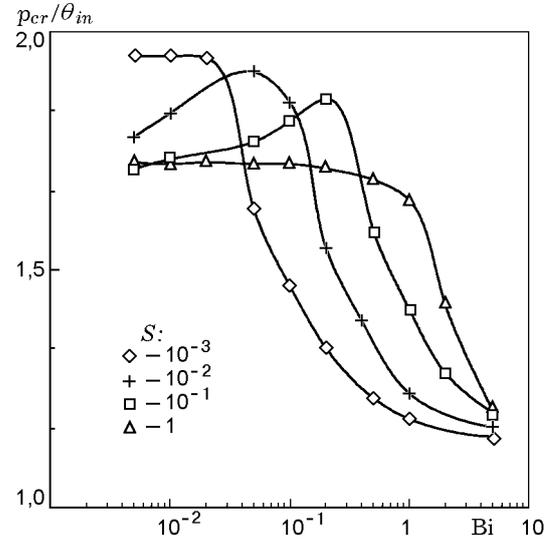


Рис. 2. Зависимость критической концентрации топлива от интенсивности межчастичного теплообмена (критерия Bi) в регулярной гетерогенной системе для различных параметров S при $\theta_{in} = 0,3$

Соотношение (15) было сопоставлено с результатами численного моделирования для гетерогенной системы с равномерным распределением топлива. Критические значения концентрации топлива, полученные в результате этого моделирования для $\theta_{in} = 0,30$, представлены на рис. 2. Как видно, при $S \rightarrow 0$ (узкие зоны реакции) и $Bi \rightarrow 0$ (слабый теплообмен между частицами) критическая концентрация стремится к определяемой по соотношению (15), если же межчастичный теплообмен очень интенсивен ($Bi \gg 1$), т. е. гетерогенность системы не играет существенной роли, то критическая концентрация топлива определяется соотношением (14), полученным в приближении сплошной среды. Для промежуточных значений S , при которых размер зоны горения сопоставим с размером частицы, поведение системы более сложное, а зависимость критической концентрации от интенсивности межчастичного теплообмена имеет экстремум (см. рис. 2). Это связано с тем, что для таких значений параметра S в рассмотренной модели происходит переход от «эстафетного» режима горения [16] к фронтальному, и поэтому в процесс зажигания несгоревшей частицы вовлечена не одна, а несколько соседних с ней частиц [8]. Как отмечается в [8], в этой области значений S существует максимум скорости распространения

волны горения по регулярной гетерогенной системе. Вследствие быстрого распространения волны горения по предшествующим частицам новая частица перед фронтом не успевает заметно прогреться, что приближает процесс зажигания новой частицы к рассмотренной выше идеализированной задаче о зажигании в результате мгновенного теплового контакта двух одинаковых тел, которой соответствует условие (15). Фазы быстрого распространения волны горения по частицам, в свою очередь, связаны с их предварительным прогревом в периоды депрессии волны горения. Эти эффекты достаточно сложны и заслуживают отдельного рассмотрения, выходящего за рамки настоящей работы.

Таким образом, продемонстрировано, что учет гетерогенности системы приводит к существенному увеличению концентрационного предела горения по сравнению с моделью сплошной среды.

Для параметров $Bi = 0,5$ и $S = 0,1$, которые использовались в большей части наших численных экспериментов со случайными системами, было получено следующее соотношение (для $\theta_{in} \leq 0,10$):

$$p_{cr} \approx 1,934 \theta_{in}. \quad (16)$$

Этот результат будет использован ниже для демонстрации различий, возникающих при учете случайности в распределении топлива по системе.

ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ: РАЗУПОРЯДОЧЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Результаты моделирования горения случайной гетерогенной системы в области малых концентраций топлива и низких температур инициирования реакции указывают на существование концентрационного предела горения в адиабатическом случае и для случайной системы. Рис. 3 иллюстрирует критическое поведение средней степени конверсии при изменении концентрации топлива в системе. Размер моделируемой системы 50×50 ячеек. При его увеличении наблюдается более резкий переход от смесей, которые практически не горят в данных условиях, к полностью сгорающим смесям. В пределе бесконечно большой системы будет иметь место пороговый переход. Для определения пороговой концентрации в системе конечного размера данные численного эксперимента аппроксимировались зависимостью

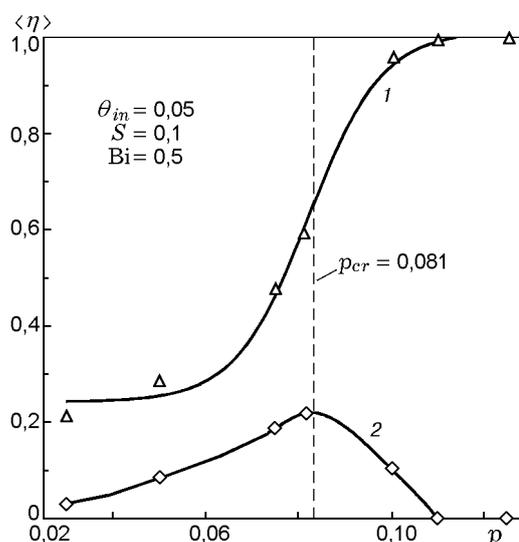


Рис. 3. Зависимость средней степени конверсии от концентрации горючих частиц в разупорядоченной системе (1) (2 — среднеквадратичное отклонение)

$\eta(p) = A + (B - A)/(1 + \exp[(p - p_0)/\Delta p])$, где A , B , p_0 , Δp — параметры аппроксимирующей функции. Точка перегиба этой функции, совпадающая с параметром p_0 , отождествлялась с пороговой концентрацией p_{cr} . Так, например, для $\theta_{in} = 0,025$ и $0,050$ получены значения $p_{cr} = 0,042$ и $0,081$ соответственно. В то же время соотношение (16) дает для этих температур значения $p_{cr} = 0,048$ и $0,097$ соответственно. Налицо существенное отличие, обусловленное учетом случайности в распределении топлива. Отметим, что обсуждавшаяся выше система $\text{NaClO}_3 + \text{Sn}$ соответствует параметр $\theta_{in} \approx 0,02$ ($c_p = 52,7$ Дж/(моль·К), $Q = 580,8$ Дж/моль, $T_{melt,Sn} = 231,9$ °C).

Важно также то обстоятельство, что в окрестности пороговой концентрации (вертикальная штриховая линия на рис. 3) сильно возрастают флуктуации средней степени конверсии (приблизительно на два порядка в данном эксперименте). Это прямо указывает на наличие в системе фазового перехода. Как известно, в окрестности точки фазового перехода резко возрастают флуктуации параметра порядка [17]. В рассматриваемой проблеме таковым является средняя степень конверсии горючих частиц, причем упорядоченному состоянию системы соответствует полное сгорание частиц ($\eta \rightarrow 1$), а неупорядоченному — невоз-

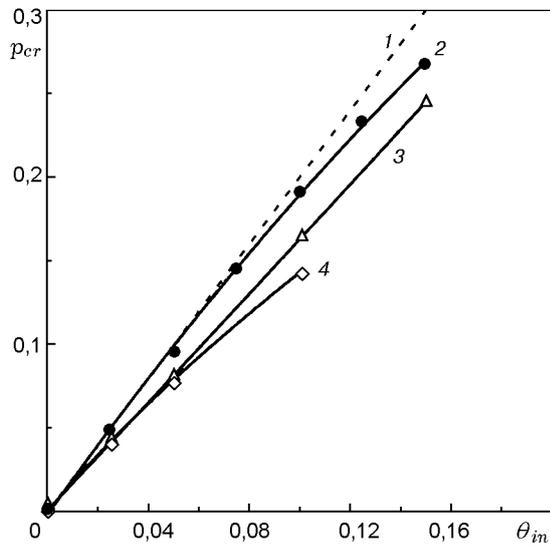


Рис. 4. Зависимость критической концентрации горючих частиц от температуры инициирования реакции:

1 — критическая концентрация для гетерогенной системы с равномерным распределением топлива согласно уравнению (15); 2 — численное моделирование для регулярной гетерогенной системы ($S = 0,1$, $Bi = 0,5$); 3 — численное моделирование для случайной гетерогенной системы с теми же параметрами S и Bi ; 4 — приближение теории перколяции

возможность распространения горения по системе ($\eta \rightarrow 0$). Ниже будет показано, что в данном случае мы имеем дело с геометрическим фазовым (перколяционным) переходом. Физическая интерпретация этого явления такова: при заданных теплофизических свойствах системы ее внутренняя организация может либо способствовать распространению горения, либо препятствовать ему.

Зависимость критической концентрации топлива от температуры θ_{in} для рассматриваемой случайной гетерогенной конденсированной системы с параметрами $S = 0,1$, $Bi = 0,5$ представлена на рис. 4. При помощи линейной аппроксимации данных численного эксперимента для этого случая получено следующее соотношение (для $\theta_{in} \leq 0,10$):

$$p_{cr} \approx 1,630 \theta_{in}. \quad (17)$$

Как видно, учет случайности в распределении частиц топлива по пространству приводит к значительному увеличению области концентраций, в которой может гореть система со ступенчатой химической кинетикой, по срав-

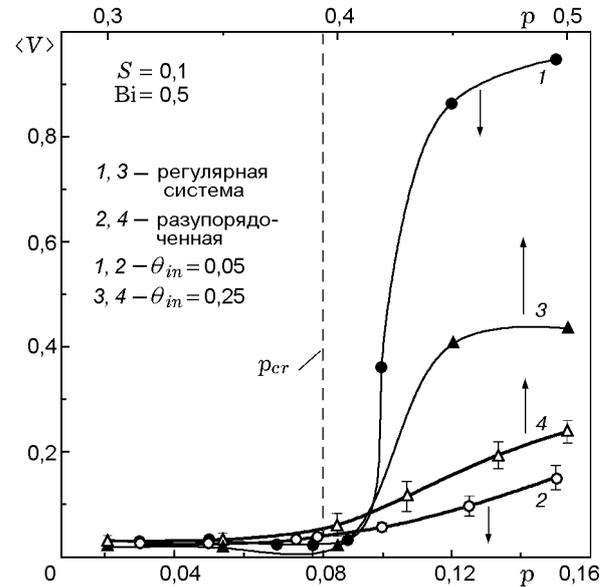


Рис. 5. Зависимость средней скорости распространения волны горения от концентрации горючих частиц:

штриховая линия — критическая концентрация для разупорядоченных систем

нению со случаем равномерного распределения топлива (уравнение (16)).

Необходимо отметить, что сдвиг концентрационного предела горения в структурно-разупорядоченной системе — это не единственное проявление ее случайной структуры. Не менее важным обстоятельством является неполное сгорание топлива в системе ($\eta < 1$) при определенных условиях. Так, в системе с равномерным распределением топлива оно сгорает полностью при $p \geq p_{cr}$ ($\eta = 1$) и не горит вообще, если $p < p_{cr}$ ($\eta = 0$). В случайной системе, как отмечалось выше, имеет место перколяционный фазовый переход. В силу конечного размера системы переход оказывается размытым, поэтому в окрестности критической точки сгорание топлива неполное, что и отражено на рис. 3.

Определение скорости волны горения для гетерогенной системы, и особенно для разупорядоченной, наталкивается на значительные трудности, прежде всего из-за неоднозначности этой процедуры. В ряде случаев волна горения не достигает правой границы системы, поэтому среднюю скорость горения нельзя определить как отношение размера всей системы ко времени ее сгорания. Однако скорость распространения процесса может быть определена

как отношение расстояния от левой границы системы до последнего слоя, в котором сгорела хотя бы одна частица, ко времени полного погасания. При этом под временем полного погасания понимается интервал от момента зажигания системы до момента, когда максимальная температура в ней становится меньше, чем температура инициирования реакции, либо когда средняя безразмерная скорость реакции по системе меньше 10^{-6} . На рис. 5 представлена зависимость определенной таким образом средней скорости распространения горения по системе от концентрации горючих частиц для двух различных температур инициирования реакции. На рисунке совмещены критические концентрации, полученные из анализа средней степени конверсии для этих случаев. Видно, что при концентрациях ниже точки фазового перехода система ведет себя так, что горение распространяется по ней с малой скоростью, которая практически не зависит от температуры инициирования реакции. Фактически при этом сгорает только несколько первых слоев частиц. При значениях концентрации выше пороговой скорость волны начинает резко увеличиваться, причем темпы ее роста зависят от параметров системы. На данном рисунке скорости волны горения для разупорядоченной системы сопоставлены со скоростями для регулярной системы, которые вычислялись по такому же алгоритму. Следует отметить, что в регулярной системе средняя скорость распространения горения значительно выше, чем в разупорядоченной. Это свидетельствует о существенных различиях динамики горения в случайных и регулярных системах.

В численном эксперименте было исследовано также влияние параметров θ_{ign} , S и Vi на процесс горения. Для выявления роли температуры поджига θ_{ign} проведено численное моделирование для системы с параметрами $\theta_{in} = 0,05$, $S = 0,1$, $Vi = 0,5$. В одном случае задавалось $\theta_{ign} = 0,5$, в другом — $\theta_{ign} = 1$. Для этих двух случаев получены критические концентрации топлива $p_{cr} = 0,081$ и $0,076$ соответственно. Таким образом, при увеличении θ_{ign} в два раза критическая концентрация топлива при заданных параметрах уменьшилась на 0,005.

Физическая интерпретация этого результата следующая. При используемом способе инициирования реакции в систему поступает

S	p_{cr} при Vi		
	0,05	0,1	0,5
0,1	0,182	0,169	0,163
0,5	—	0,166	0,156

некоторое количество тепла, пропорциональное θ_{ign} . Если при малых значениях θ_{ign} этим теплом можно пренебречь, то при больших значениях θ_{ign} поступившее в систему тепло приводит к увеличению ее теплосодержания и, соответственно, к эффективному увеличению начальной температуры. Это, в свою очередь, приводит к эффективному уменьшению безразмерной температуры инициирования реакции θ_{in} и, следовательно, критической концентрации топлива.

Критические концентрации топлива в разупорядоченной системе для различных параметров S и Vi при $\theta_{in} = 0,10$ и $\theta_{ign} = 0,5$ представлены в таблице. Из таблицы видно, что в рассмотренной области значений параметр S слабо влияет на критическую концентрацию: его увеличение в пять раз приводит к изменению пороговой концентрации всего на $0,3 \div 0,6$ %. Что касается параметра Vi , то при его уменьшении критическая концентрация стремится к пределу для гетерогенной системы (уравнение (15)).

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОРОГОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ПЕРЕКОЛЯЦИИ НА СЛУЧАЙНЫХ УЗЛАХ

Наряду с прямым численным моделированием рассматриваемого явления можно получить оценку пороговой концентрации топлива на основе задачи перколяции на случайных узлах. Приведем кратко формулировку этой задачи.

Пусть имеется система точек, хаотично распределенных в пространстве с числовой концентрацией n . Две точки считаются связанными друг с другом, если расстояние между ними не превышает R . Данное условие продублирует разделение системы точек на кластеры, т. е. связные совокупности точек. Если два узла связаны непосредственно или с помощью попарно связанных узлов, то они принадлежат одному кластеру. Если концентрация n или расстояние R малы, размеры кластеров ограничены и они занимают лишь небольшую

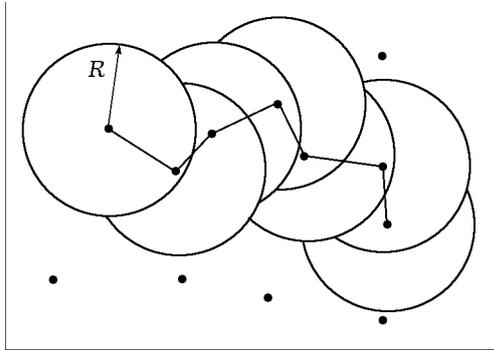


Рис. 6. Пример перколяции на охватывающих окружностях:
связанные узлы соединены прямыми линиями

долю пространства. В то же время при больших значениях n и (или) R все пространство будет занято одним большим кластером, который называют перколяционным. Необходимо найти минимальные значения параметров n и R , при которых в системе впервые появляется перколяционный кластер, т. е. происходит геометрический фазовый переход. Геометрическая интерпретация данной задачи следующая: при заданном n требуется найти наименьшее значение $R = R_c$, при котором существует бесконечная цепочка узлов, где каждый последующий узел лежит внутри окружности, построенной вокруг предыдущего. Отметим, что данную задачу принято называть перколяцией на охватывающих окружностях (рис. 6).

Из теории размерностей следует, что все безразмерные характеристики такой системы определяются единственным безразмерным комплексом $\alpha = \pi R^2 n$ (для двумерного случая), число π добавлено для удобства. Данный комплекс связан с долей занятого пространства φ следующим соотношением [18]:

$$\varphi = 1 - \exp(-\alpha). \quad (18)$$

Параметр φ в пороге перколяции является приближенным инвариантом. Он зависит только от размерности пространства и не зависит от локальных свойств системы. Наиболее точный из известных результатов его вычисления для двумерных систем [19] $\varphi_c = 0,676339 \pm 0,000004$ и, соответственно, $\alpha_c \approx 1,128$.

Лежащий в основе распространения волны горения в случайной среде процесс зажигания одной частицы топлива такой же соседней частицей может быть описан в терминах сфор-

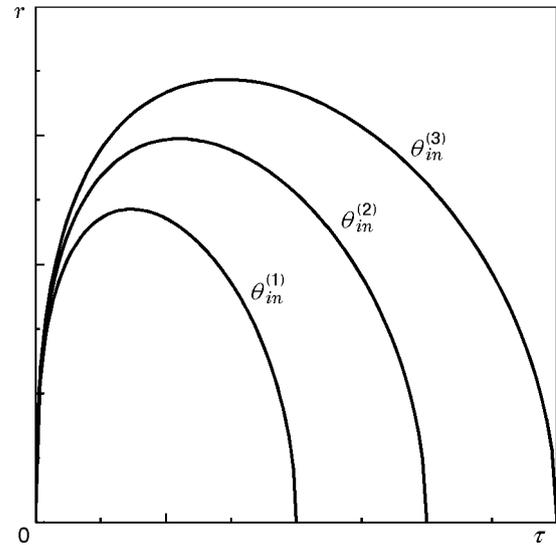


Рис. 7. Эволюция положения изотерм, соответствующих различным температурам зажигания ($\theta_{in}^{(1)} > \theta_{in}^{(2)} > \theta_{in}^{(3)}$)

мулированной перколяционной задачи. В связи с этим рассмотрим простую модель, в которой распространение тепла происходит в гомогенной среде, характеризуемой эффективной безразмерной теплопроводностью S . Пусть в момент времени $\tau = 0$ в точке $r = 0$ мгновенно выделяется количество теплоты $Q = 1$ (в безразмерных переменных), что в гетерогенной модели соответствует теплоте, выделяющейся при сгорании частицы топлива с $p_{ij} = 1$. Необходимо найти размер области, которая сможет при этом прогреться до температуры $\theta \geq \theta_{in}$. Теплофизические свойства среды считаются постоянными. Обезразмерное уравнение теплопроводности для этой задачи имеет вид

$$\frac{\partial \theta(r, \tau)}{\partial \tau} = S \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right). \quad (19)$$

Решение уравнения (19) в случае начального источника в виде δ -функции следующее:

$$\theta(r, \tau) = \frac{1}{4\pi S \tau} \exp\left(-\frac{r^2}{4S\tau}\right). \quad (20)$$

Из условия, определяющего границу области зажигания $\theta(r, \tau) = \theta_{in}$, находим

$$r(\theta_{in}, \tau) = \sqrt{-4S\tau \ln(4\pi S\tau \theta_{in})}. \quad (21)$$

Максимальный размер области, прогретой до температуры, превосходящей θ_{in} , определяется экстремумом функции $r(\theta_{in}, \tau)$ по временной переменной (рис. 7). Тогда из (21) имеем

$$R_{\max} = 1/\sqrt{\pi e \theta_{in}}. \quad (22)$$

Отметим, что выражение (22) получено для модели, в которой среда гомогенна в теплофизическом отношении ($Bi \gg 1$). Независимость R_{\max} от S в рассматриваемом случае является следствием сохранения энергии в системе, а значение параметра S влияет только на время, за которое происходит прогревание рассматриваемой области. В силу вышесказанного результаты последующего рассмотрения с использованием выражения (22) справедливы только для гомогенных в тепловом отношении систем. Поэтому корректным будет их сопоставление с результатами численного моделирования для гетерогенных систем в пределе больших значений Bi .

Теперь процесс распространения горения в случайной системе с редкими включениями горючих компонентов можно описать следующим образом. Пусть горение инициировано в одной частице топлива. Сгорев, эта частица прогреет некоторую область радиусом R_{\max} до температуры, большей температуры инициирования θ_{in} . Если в этой области окажется хотя бы одна непрореагировавшая частица топлива, то в ней также инициируется реакция и она, в свою очередь, прогревает новую область. Таким способом горение распространяется по образцу. Видно, что при такой формулировке данная задача эквивалентна задаче о перколяции на охватывающих окружностях (см. рис. 6). Горение будет распространяться по всему образцу, если в нем существует перколяционный кластер из описанных вокруг частиц топлива окружностей радиусом R_{\max} . Тогда из (18) можно оценить числовую концентрацию частиц топлива, при которой образуется перколяционный кластер и, соответственно, возможно распространение горения по системе:

$$n_{cr} \approx -\frac{\ln(1 - \varphi_c)}{\pi R_{\max}^2} \approx 3,06 \theta_{in}. \quad (23)$$

В действительности соотношение (23) — это лишь верхняя оценка порога для рассматриваемой задачи горения. Дело в том, что в момент инициирования реакции в очередной частице часть пространства вокруг нее уже прогрета до достаточно высокой температуры, поэтому данная частица сможет прогреть до температуры θ_{in} уже несколько большую область, чем окружность радиусом R_{\max} , о которой шла

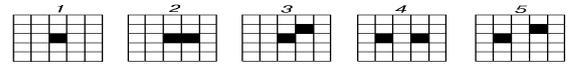


Рис. 8. Конгломераты частиц, использованные при оценке пороговой концентрации для процесса горения в гетерогенной конденсированной системе

речь выше. Особенно заметно это проявится в тех местах системы, где присутствуют конгломераты из нескольких частиц. Это обстоятельство приведет к снижению пороговой концентрации для исследуемой задачи по сравнению с оценкой (23).

Необходимо сделать следующее пояснение. С одной стороны, используемая в этой работе модель ГКС фактически является решеточной, поскольку все частицы расположены в узлах квадратной решетки. С другой стороны, процесс распространения горения по системе с редкими включениями топлива сформулирован выше в терминах перколяции на случайных узлах, которые могут быть расположены в пространстве произвольным образом. Такой подход можно использовать при исследовании решеточных задач, если параметр R гораздо больше расстояния между соседними узлами решетки или, что эквивалентно, если площадь окружности гораздо больше площади конгломерата, находящегося в центре этой окружности [20]. Поэтому схема дальнейших вычислений следующая. Для оценки пороговой концентрации будет использовано критическое значение комплекса α_c задачи на случайных узлах. Но в силу того, что в системе присутствуют конгломераты из разного числа частиц, задачу перколяции на случайных узлах необходимо рассматривать с учетом распределения охватывающих окружностей по радиусам, а выражение для комплекса α должно быть обобщено соответствующим образом. При этом для вычисления концентраций конгломератов с различной пространственной конфигурацией будет использована решеточная модель.

Рассмотрим приближение, которое позволит нам учесть влияние конгломератов из нескольких частиц. Комплекс α для перколяционной задачи, в которой окружности имеют распределение по радиусам (а не один фиксированный размер), определяется осреднением с помощью функции распределения [21]: $\alpha = \int \pi R^2 n(R) dR$ (отметим, что в рассматриваемой проблеме $n \equiv p$). Центры окружностей

при этом равномерно, но хаотично распределены по плоскости, а $n(R)dRdA$ — вероятность того, что центр некоторой окружности находится внутри малой области dA , а радиус самой окружности лежит в интервале $(R, R + dR)$. Аналогичное соотношение можно использовать и в том случае, когда перекрываются не окружности, а более сложные геометрические фигуры. Критическое значение комплекса при этом не изменяется (если только площади областей не отличаются на порядки). В нашем случае имеется дискретный набор перекрывающихся областей, поэтому комплекс принимает вид $\alpha = \sum_k \omega_k \Omega_k$. Здесь Ω_k — площадь области, которую k -я комбинация частиц (конгломерат) может прогреть до температуры зажигания, ω_k — вероятность появления k -й комбинации частиц. На рис. 8 представлены конгломераты из двух частиц, которые будут приняты во внимание. Так, например, вероятность ω_3 появления конгломерата 3 (рис. 8) равна $2p^2$, где 2 — число различных пространственных ориентаций в расположении двух частиц таким способом на квадратной решетке, p^2 — вероятность того, что две частицы являются горячими.

Рассмотрим решение уравнения (19) при условии, что в начальный момент времени выделяется количество тепла, равное mQ (т. е. сгорает не одна, а m частиц). Можно показать, что максимальный радиус области, прогретой до температуры θ_{in} , будет определяться как

$$R_{\max}(\theta_{in}, m) = \sqrt{m/\pi e \theta_{in}}. \quad (24)$$

При этом считается, что все m частиц расположены в одной точке. Это соответствует обсуждавшемуся выше условию корректности использования аппарата перколяционных задач на случайных узлах в решеточных задачах. С учетом того, что в безразмерных переменных площадь одной частицы равна единице, и принимая во внимание (24), это условие можно записать в виде $\pi R_{\max}^2(\theta_{in}, m) \gg m$, откуда следует

$$\theta_{in} \ll 1/e \approx 0,367. \quad (25)$$

При таких температурах инициирования будут справедливы представленные ниже аналитические оценки пороговых концентраций топлива в системе.

Таким образом, для нахождения указанных концентраций необходимо решить алгебраическое уравнение

$$\alpha_c = \sum_k \omega_k(p) \Omega_k(\theta_{in}), \quad (26)$$

которое в данном случае удобно представить в виде

$$\alpha_c = \sum_{m=1}^2 \left[\pi R_{\max}^2(\theta_{in}, m) \sum_k \omega_k(p, m) \right]. \quad (27)$$

Здесь площадь области инициирования $\pi R_{\max}^2(\theta_{in}, m)$ вынесена из-под знака суммы, поскольку полагается, что всем конгломератам с одинаковым числом частиц, но с разной конфигурацией соответствует один и тот же радиус $R_{\max}(\theta_{in}, m)$. Число пространственных ориентаций для конгломератов 1, 2, 3, 4, 5 (см. рис. 8) равно 1, 2, 2, 2, 4 соответственно. Здесь необходимо отметить одно обстоятельство, связанное с вычислением $\sum_k \omega_k$, которое проиллюстрируем примером. В конгломерате 5 одна частица не может зажечь другую уже при $\theta_{in} \geq 0,05$, поэтому его не надо включать в указанную сумму при таких и больших температурах инициирования. Это означает, что всегда требуется выполнение следующего условия: если конгломерат из m частиц состоит из двух пространственно разделенных частей из m_1 и m_2 частиц ($m_1 + m_2 = m$, $m_1 \geq m_2$), то расстояние l между этими частями должно быть $l < R_{\max}(\theta_{in}, m_1)$. Тогда из (27) с учетом (24) имеем:

$$\theta_{in} = 0,025: \quad p + 20 p^2 - \alpha_c e \theta_{in} = 0, \quad (28)$$

$$\theta_{in} = 0,05: \quad p + 12 p^2 - \alpha_c e \theta_{in} = 0, \quad (29)$$

$$\theta_{in} = 0,10: \quad p + 8 p^2 - \alpha_c e \theta_{in} = 0, \quad (30)$$

$$\theta_{in} = 0,25: \quad p + 4 p^2 - \alpha_c e \theta_{in} = 0. \quad (31)$$

Корни этих уравнений на отрезке $[0, 1]$ являются оценкой пороговой концентрации топлива для соответствующих температур инициирования. На рис. 4 данные аналитические оценки сопоставлены с результатами прямого численного моделирования. Как указывалось выше (при обсуждении формулы (22)), возможность такого сопоставления обеспечивается достаточно большим значением $Vi = 0,5$, использованным при моделировании. Как видно из рисунка, имеется хорошее соответствие между результатами теории и численного эксперимента при малых температурах инициирования, вплоть до $\theta_{in} = 0,10$. Так, например,

для $\theta_{in} = 0,025$ теория и численный эксперимент дают одинаковое значение критической концентрации $p_{cr} = 0,042$, а для $\theta_{in} = 0,05$ $p_{cr} = 0,079$ и $0,081$ соответственно. При более высоких температурах инициирования реакции наблюдается расхождение между теорией и экспериментом. Одна из причин этого заключается в нарушении условия (25). С другой стороны, разложение (26) для α_c ограничено только конгломератами из двух частиц. При концентрациях топлива выше 10 % в системе присутствует заметное количество конгломератов из трех, четырех и большего числа горючих частиц. То, что такие большие конгломераты не учитывались в рассмотрении, служит еще одной причиной отмеченного расхождения. При использовании в разложении конгломератов, скажем, из трех частиц прогреваемые ими области будут в несколько раз больше, чем область, прогреваемая одной частицей. Последнее означает, что в этом случае величину $\alpha_c = 1,128$ в уравнениях (26)–(31) можно рассматривать только как приближенную. Это критическое значение комплекса α получено для задачи перколяции на охватывающих окружностях одинакового радиуса. В работе [21] данная задача была исследована для случая, когда имеются сферы двух различных радиусов R_1 и R_2 . Там показано, что критическое значение комплекса α имеет минимум при $R_1/R_2 = 1$ и возрастает, если $R_1/R_2 \rightarrow 0$ или, что эквивалентно, если $R_1/R_2 \rightarrow \infty$. Анализ решений уравнений (28)–(31) показывает, что для фиксированных коэффициентов при степенях p увеличение свободного члена, который пропорционален α_c , приводит к возрастанию действительного корня этих уравнений на отрезке $[0,1]$. Как видно из рис. 4, данное обстоятельство приводит к уменьшению расхождения результатов теории и эксперимента при больших температурах θ_{in} и использовании более точного значения α_c для системы окружностей разных радиусов. Однако для получения более точной оценки для критической концентрации в рассматриваемой проблеме при высоких температурах инициирования реакции необходимо исследование чистой проблемы перколяции на охватывающих окружностях, распределенных по радиусу, что выходит за рамки этой работы.

Отметим также, что применение аппарата теории перколяции возможно и для нахождения концентрационных пределов горения си-

стем с ярко выраженной тепловой гетерогенностью (малые числа Bi). Для этого следует площади областей, прогреваемых различными конгломератами частиц, находить с помощью численного расчета по разработанной гетерогенной модели.

ВЫВОДЫ

Результаты численного моделирования свидетельствуют о том, что концентрационный предел горения для структурно-разупорядоченных гетерогенных система с пороговой зависимостью скорости реакции от температуры уменьшается по сравнению с системами с равномерным распределением топлива. Продемонстрировано существенное различие скоростей распространения горения по системам с равномерным и случайным распределениями топлива. Показано, что концентрационный предел горения обусловлен существованием в разупорядоченной системе геометрического фазового перехода, т. е. он связан с образованием перколяционного кластера, состоящего из областей зажигания отдельных частиц топлива и их конгломератов. Предложен аналитический подход к описанию этой проблемы, основанный на теории перколяции. Результаты численного эксперимента и аналитического (перколяционного) подхода хорошо совпадают при малых по сравнению с адиабатическим разогревом температурах инициирования реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Mukasyan A. S., Rogachev A. S., and Varma A.** Mechanisms of reaction wave propagation during combustion synthesis of advanced materials // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54, N 15–16. P. 3357–3367.
2. **Varma A., Mukasyan A. S., and Hwang S.** Dynamics of self-propagating reactions in heterogeneous media: experiments and model // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56, N 4. P. 1459–1466.
3. **Mukasyan A. S., et al.** Combustion wave microstructure in heterogeneous gasless systems // Combust. Sci. Technol. 1996. V. 115. P. 335–353.
4. **Hwang S. et al.** Combustion wave microstructure in gas-solid reaction systems: experiments and theory // Combust. Sci. Technol. 1997. V. 123. P. 165–184.
5. **Рашковский С. А.** Структура гетерогенных конденсированных смесей // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 5. С. 65–74.

6. **Рапковский С. А.** Роль структуры гетерогенных конденсированных смесей в формировании агломератов // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38, № 4. С. 65–76.
7. **Фролов Ю. В., Пивкина А. Н.** Фрактальная структура и особенности процессов энерговыделения (горения) в гетерогенных конденсированных системах // *Физика горения и взрыва*. 1997. Т. 33, № 5. С. 3–19.
8. **Кришеник П. М., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г.** Нестационарные режимы превращения многослойных гетерогенных систем // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38, № 3. С. 70–79.
9. **Rabinovich O. S., Grinchuk P. S., Khina V. B., and Belyaev A. V.** Percolation combustion: Is it possible in SHS? // *Intern. J. SHS*. 2002. V. 11, N 3. P. 257–270.
10. **Shafirovich E., Mukasyan A. S., and Varma A.** Mechanism of combustion in low-exothermic mixtures of sodium chlorate and metal fuel // *Combust. Flame*. 2002. V. 128, N 1–2. P. 133–144.
11. **US Pat. 6352652 B2.** 2002. Low temperature sensitivity oxygen generating compositions / Zhang Yu. and Cannon J. C.
12. **Rogachev A. S.** Macrokinetics of gasless combustion: old problems and new approaches // *Intern. J. SHS*. 1997. V. 6, N 2. P. 215–242.
13. **Kunii D., Smith J. M.** Heat transfer characteristics of porous rocks // *AIChE Journal*. 1960. V. 6, N 1. P. 71–78.
14. **Семенов Н. Н.** Теория нормального распространения пламени // *Успехи физ. наук*. 1940. Т. 24. С. 443.
15. **Лыков А. В.** Теория теплопроводности. М.: Высш. шк., 1967.
16. **Рогачев А. С., Мержанов А. Г.** К теории эстафетного распространения волны горения в гетерогенных средах // *Докл. АН*. 1999. Т. 365, № 6. С. 788–791.
17. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. I.
18. **Хейфец Л. И., Неймарк А. В.** Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982.
19. **Quintanilla J., Torquato S., and Ziff R. M.** Efficient measurement of the percolation threshold for fully penetrable discs // *J. Phys. A*. 2000. V. 33, N 42. P. L399–L407.
20. **Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.** Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // *Успехи физ. наук*. 1975. Т. 117, № 3. С. 401–435.
21. **Phani M. K. and Dhar D.** Continuum percolation with discs having a distribution of radii // *J. Phys. A*. 1984. V. 17, N 12. P. L645–L649.

Поступила в редакцию 13/III 2003 г.