

О ЗАЖИГАНИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

А. М. Гришин

(Саратов)

При решении задач о зажигании реагирующих веществ приходится преодолевать большие математические трудности. Аналитическое решение известно лишь для одной задачи этого типа [1]. В данной работе на примере решения двух различных задач теории зажигания, имеющих самостоятельный интерес, показано, что все математические трудности успешно преодолеваются при помощи метода М. Е. Швецца [2].

1. Рассмотрим зажигание полубесконечного реагирующего пространства нагретой средой с другими теплофизическими константами в условиях идеального контакта. Полагаем, что здесь и ниже имеет место реакция нулевого порядка, а все теплофизические коэффициенты постоянны. Из решения этой задачи, как частный случай при $n \rightarrow \infty$, получаем решение задачи, рассмотренной в [1,3,4]. Математически задача сводится к решению системы уравнений

$$\frac{\partial^2 \theta_1}{\partial x^2} = \frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} - e^{\theta_1}, \quad x > 0 \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \xi^2} = \frac{\partial \theta_2}{\partial \tau}, \quad \xi = \left(\frac{\kappa_1}{\kappa_2}\right)^{1/2} x < 0 \quad (1.2)$$

с граничными и начальными условиями

$$\theta_1|_{x=0} = \theta_2|_{\xi=0}, \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial x}|_{x=0} = n \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi}|_{\xi=0} \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} \theta_1|_{\tau=0} = \theta_1|_{x=\infty} = -\theta_0, \quad \theta_2|_{\tau=0} = \theta_2|_{\xi=-\infty} = 0 \\ n = \left(\frac{\lambda_2 \rho_2 c_2}{\lambda_1 \rho_1 c_1}\right)^{1/2}, \quad \theta = \frac{(T - T_0) E}{RT_0^2}, \quad x = r \left(\frac{k_0 E}{\lambda_1 RT_0^2} \exp - \frac{E}{RT_0}\right)^{1/2} \\ \tau = \frac{q k_0 E t}{c_1 \rho_1 RT_0^2} \exp - \frac{E}{RT_0} \end{aligned}$$

Здесь θ — безразмерная температура, x — безразмерная координата, τ — безразмерное время, T_0 — начальная температура нагретой реагирующей среды, T° — начальная температура реагирующего вещества, R — универсальная газовая постоянная, q — тепловой эффект реакции, r — размерная координата, k_0 — предэкспонент, E — энергия активации, λ — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность, c — теплоемкость, t — время, κ — коэффициент температуропроводности, индексы 1 и 2 соответствуют реагирующему веществу и нагретой среде.

При выводе (1.1) использовалось преобразование Франк-Каменецкого [5] для $\exp(-E/RT)$. Уравнение (1.1), согласно [4], удовлетворительно описывает зажигание конденсированных реагирующих веществ и для реакции первого порядка, если

$$\frac{(T_0 - T^\circ) c_1 \rho_1}{q} \ll 1$$

Для решения краевой задачи (1.1)–(1.3) применим метод Швеца [2, 6], который наряду с простотой обладает хорошей сходимостью. Поскольку практически изменение температуры происходит в окрестности границы раздела сред, уместно ввести толщины теплового пограничного слоя Δ_1 (τ) и Δ_2 (τ). Тогда граничные условия на $\pm\infty$ и условия при $\tau = 0$ примут вид

$$\theta_1(\Delta_1, \tau) = -\theta_0, \quad \theta_2(-\Delta_2, \tau) = 0, \quad \Delta_1(0) = \Delta_2(0) = 0 \quad (1.4)$$

В качестве первых приближений выберем

$$\theta_1^{(1)} = a_1 x + b_1, \quad \theta_2^{(1)} = a_2 \xi + b_2 \quad (1.5)$$

Величины a_1, a_2, b_1, b_2 определяем из граничных условий (1.3), (1.4)

$$a_1 = -\frac{n\theta_0}{\Delta_2 + n\Delta_1}, \quad b_1 = b_2 = -\frac{\theta_0\Delta_2}{\Delta_2 + n\Delta_1}, \quad a_2 = -\frac{\theta_0}{\Delta_2 + n\Delta_1} \quad (1.6)$$

Подставляя (1.5) в правые части (1.1) и (1.2) и интегрируя два раза, имеем

$$\theta_1^{(2)} = 1/6 a_1 x^3 + 1/2 b_1 x^2 - \exp(b_1 + a_1 x) / a_1^2 + C_1 x + D_1 \quad (1.7)$$

$$\theta_2^{(2)} = 1/6 a_2 \xi^3 + 1/2 b_2 \xi^2 + C_2 \xi + D_2 \quad (1.8)$$

Величины C_1, C_2, D_1, D_2 определяем, как и раньше, из начальных и граничных условий (1.3), (1.4)

$$C_2 = (\Delta_2 + n\Delta_1)^{-1} \left[\frac{\gamma}{a_1^2} + \frac{b_1}{2} (\Delta_2^2 - \Delta_1^2) - \frac{(a_2 \Delta_2^3 + a_1 \Delta_1^3)}{6} - \theta_0 - \frac{1 + a_1 \Delta_1}{a_1^2} e^{b_1} \right]$$

$$C_1 = \frac{e^{b_1}}{a_1^2} + nC_2, \quad D_2 = C_2 \Delta_2 + \frac{a_2 \Delta_2^3}{6} - \frac{b_1 \Delta_2^2}{2}, \quad D_1 = D_2 + \frac{e^{b_1}}{a_1^2}, \quad \gamma = e^{-\theta_0}$$

Из условий Швеца

$$\left. \frac{\partial \theta_1^{(2)}}{\partial x} \right|_{x=\Delta_1} = \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi} \right|_{\xi=-\Delta_2} = 0 \quad (1.10)$$

получим два обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнения для Δ_1 и Δ_2

$$a_1 \Delta_1^2 \left(\frac{\Delta_2}{2} + \frac{n\Delta_1}{3} \right) + b_1 \left(\Delta_1 \Delta_2 + \frac{n\Delta_1^2}{2} + \frac{n\Delta_2^2}{2} \right) - \frac{n\Delta_2^3 a_2}{6} - n\theta_0 + \frac{(a_1 \Delta_2 - n)}{a_1^2} e^{b_1} + \frac{\gamma [n - a_1 (\Delta_2 + n\Delta_1)]}{a_1^2} = 0 \quad (1.11)$$

$$a_2 \Delta_2^2 \left(\frac{\Delta_2}{2} + \frac{n\Delta_1}{2} \right) - b_1 \left(n\Delta_1 \Delta_2 + \frac{\Delta_1^2}{2} + \frac{\Delta_2^2}{2} \right) - \frac{a_1 \Delta_1^3}{6} - \theta_0 + \frac{\gamma - 1 - a_1 \Delta_1}{a_1^2} e^{b_1} = 0 \quad (1.12)$$

Если не реагирующая среда обладает очень большой теплоемкостью, то температура на границе сред остается постоянной и $n \rightarrow \infty$. В этом случае вместо системы (1.11), (1.12) имеем лишь одно уравнение, которое интегрируется в замкнутом виде

$$\Delta_1 = \theta_0 \left\{ \frac{\theta_0}{1 - \gamma - \gamma\theta_0} \left[\exp \frac{6(1 - \gamma - \gamma\theta_0)\tau}{\theta_0^3} - 1 \right] \right\}^{1/2} \approx \sqrt{6\tau} \left[1 + \frac{3(1 - \gamma - \gamma\theta_0)}{2\theta_0^3} \right]$$

В общем случае систему (1.11), (1.12) решаем методом разложения в ряд

$$\Delta_1 = \alpha_1 \tau^{1/2} + \beta_1 \tau + \delta_1 \tau^{3/2} + \dots, \quad \Delta_2 = \alpha_2 \tau^{1/2} + \beta_2 \tau + \delta_2 \tau^{3/2} + \dots \quad (1.14)$$

Подставляя (1.14) в (1.11), (1.12) и приравнявая нулю члены с одинаковыми степенями при τ , получим для определения α_1 и α_2 систему двух нелинейных алгебраических уравнений, а для определения β_1 и β_2 , δ_1 и δ_2

получим системы линейных уравнений. В результате решения этих уравнений находим $\alpha_1 = \alpha_2 = \sqrt{6}$, $\beta_1 = \beta_2 = 0$ и, наконец,

$$\delta_1 = \frac{(1+n)[(9+9n+4\theta_0)(v-\gamma)-9n\theta_0\gamma]}{\sqrt{6}n^2\theta_0^3} \quad (1.15)$$

$$\delta_2 = \frac{(1+n)[9(1+n)(v-\gamma)-n\theta_0(6v+5\gamma)]}{\sqrt{6}n^2\theta_0^3} \quad \left(v = \exp \frac{-\theta_0}{1+n}\right) \quad (1.16)$$

При $n \rightarrow \infty$ величина Δ_1 с учетом найденных значений α_1 , β_1 и δ_1 совпадает с точностью до членов, содержащих τ^i ($i > 3/2$), с выражением (1.13). Первые члены в (1.14) характеризуют рост пограничного слоя для не реагирующей среды. Из (1.13), (1.15) и (1.16) следует, что теплота реакции при $\theta_0 \gg 1$ мало влияет для умеренных значений τ на толщину пограничного слоя. Полагая в (1.7), (1.8), (1.14) члены, зависящие от теплоты реакции, равными нулю, сравнивая $\theta_1(0, \tau)$ и $\partial\theta_1/\partial x$ при $x = 0$ с известными точными величинами [7], получаем $\theta_1(0, \tau) = -\theta_0/(1+n)$ как для точного, так и для приближенного решений, а градиент температуры приближенного решения при $x = 0$ в 1.08 раза превышает по модулю истинное значение [7]. При помощи условия Зельдовича $\partial\theta_1/\partial x = 0$ при $x = 0$ [8] находится время прогрева реагирующей системы. Для $\tau = \tau_*$ имеем уравнение

$$\Delta_1^2 \frac{n\theta_0}{2} (\Delta_2 + n\Delta_1) + n\theta_0\Delta_1 (\Delta_1\Delta_2 - \Delta_1\Delta_2) = \frac{(\Delta_2 + n\Delta_1)^2}{n\theta} (e^{b_1} - \gamma) \quad (1.17)$$

Подставляя в (1.17) величины $\Delta_1(\tau)$ и $\Delta_2(\tau)$ и решая получаемое при этом уравнение относительно τ , найдем время прогрева. Приближенным решением (1.17) может служить выражение

$$\tau_*^\circ = \frac{n^2\theta_0^2}{4(1+n)^2(v-\gamma)} \quad (1.18)$$

которое получается из (1.17), если пренебречь δ_1 и δ_2 по сравнению с α_1 и α_2 . Из (1.18) легко видеть, что при $n \rightarrow \infty$ $\tau_*^\circ \rightarrow 1/4\theta_0^2$, а при $n \rightarrow 0$ $\tau_*^\circ \rightarrow 0$, т. е. τ_*° — немонотонная функция n , и при $n = n_*$ достигается максимум $\tau_*^\circ = \tau_{*n}^\circ$. Чем больше θ_0 , тем острее и выше максимум τ_*° и тем ближе n_* к 0. При $\theta_0 \gg 1$ имеем $n_* \approx 1/(\theta_0 - 2)$. В пределе $\theta_0 \rightarrow \infty$, $n_* \rightarrow 0$, а $\tau_*^\circ \rightarrow \infty$. Немонотонность τ_*° в функции от n объясняется, по-видимому, специфической особенностью функции Аррениуса, заключающейся в том, что тепловыделение от реакции не обращается в 0 даже при достаточно низких температурах. Этот недостаток функции Аррениуса отмечается в [9] и для его устранения применяется метод отрезания. Этот недостаток устраняем при помощи метода Сполдинга [10] и Розена [11], полагая

$$\exp - \frac{E}{RT} \approx A \left(\frac{T - T^\circ}{T_0 - T^\circ} \right)^k \quad (A = \text{const}, k = \text{const}) \quad (1.19)$$

Аналогично предыдущему, для тепловыделения в форме (1.19) находим

$$\tau_{1*} = \frac{k+1}{2} \left(1 + \frac{1}{n} \right)^{k-1} \quad \left(\tau_1 = \frac{k_0 A t}{c_1 \rho_1 (T_0 - T^\circ)} \right) \quad (1.20)$$

В этом случае время прогрева при возрастании n монотонно убывает от ∞ при $n = 0$ до $\tau_{1*}^\circ = 1/2(k+1)$ при $n \rightarrow \infty$.

Для предельного случая $n \rightarrow \infty$ можно найти точное, в рамках метода Швеца [2], значение времени прогрева

$$\tau_* = \frac{\theta_0^3}{6(1-\gamma-\gamma\theta_0)} \ln \frac{2\theta_0(1-\gamma)}{(2+\gamma)\theta_0-3(1-\gamma)} \approx \frac{\theta_0^2}{4} + \frac{3\theta_0}{16} + \frac{3}{32} \quad (1.21)$$

Сравнение (1.21) с выражением для τ_* при $n \rightarrow \infty$, найденным из (1.17) с учетом δ_1 , показало, что они практически идентичны. Сравняя (1.21) с выражением для τ_* , найденным в [4] при помощи (1.21) электронно-вычислительной машины, видим, что точность его вполне удовлетворительна. Так, для $\theta_0 = 5, 10, 15, 20, 25, 30$ при помощи (1.21) имеем $\tau_* = 7.3, 27, 59, 104, 161, 231$.

Для оценки точности (1.18) при умеренных значениях n находим τ_* для $n = 1$ из (1.17) методом проб и линейной интерполяции. При этом было найдено

$$\begin{aligned} \tau_* &= 28.8, \quad \theta_1^{(2)}(0, \tau_*) = -1.7, \quad \Delta_1(\tau_*) = 15.8, \quad \Delta_2(\tau_*) = 11.9 \quad (\theta_0 = 5) \\ \tau_* &= 957, \quad \theta_1^{(2)}(0, \tau_*) = -2.6, \quad \Delta_1(\tau_*) = 75.8, \quad \Delta_2(\tau_*) = 68.9 \quad (\theta_0 = 10) \\ \tau_* &= 24.7 e^{10} \quad (\theta_0 = 20) \end{aligned}$$

в то время как из (1.18) имеем соответственно $\tau_*^\circ = 20.7, 934, 25 e^{10}$. Таким образом, точность формулы (1.18) в рамках наших приближений вполне удовлетворительна. Зная τ_* , легко найдем при помощи (1.14) толщину прогретого слоя

$$\Delta_{1*} = \Delta_1(\tau_*) = \frac{n\theta_0}{2(1+n)} \left(\frac{6}{v-\gamma} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{(9+9n+4\theta_0)(v-\gamma) - 9n\gamma\theta_0}{24(1+n)(v-\gamma)\theta_0} \right] \quad (1.22)$$

и $\Delta_2(\tau_*)$, а при помощи (1.10) находим $\theta_1(0, \tau_*) = b_2$. При $n \rightarrow 0$ вместо (1.22) следует пользоваться формулой, которую можно найти аналогичным образом, считая, что тепловыделение от реакции определяется (1.19), а время прогрева (1.20). Как видно из приведенных вычислений, величина $\theta_1^{(2)}(0, \tau)$ растет с ростом τ , и моменту $\tau = \tau_*$ отвечает температура, близкая к нулю.

2. Впервые зажигание реагирующих веществ с учетом фазовых превращений изучалось Я. Б. Зельдовичем [12]. В работе [12] даны схема процесса зажигания и приближенный метод расчета. В [13] конкретизированы и развиты представления работы [12]. Здесь рассматривается зажигание взрывчатого вещества (ВВ) нагретой пластиной с учетом тепловыделения от реакции. Твердое ВВ с начальной температурой T° в начальный момент приводится в соприкосновение с нагретой пластиной, температура которой $T_0 > T_* > T^\circ$, где T_* — температура фазового превращения. Следуя [12], полагаем, что теплота реакции выделяется в жидкой фазе, а реакция разложения эндотермична. Кроме того, считаем, что плотности твердой и жидкой фаз одинаковы. Математически задача сводится к решению уравнений (1.1), (1.2) при $x < x_*$ и $x > x_*$ соответственно с граничными и начальными условиями

$$\begin{aligned} \theta_1(0, \tau) &= 0, \quad \left(\beta \frac{\partial \theta_2}{\partial x} - \frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right) \Big|_{x=x_*} = p \frac{dx_*}{d\tau}, \quad \theta_1(x_*, \tau) = \theta_2(x_*, \tau) = -\theta_* \\ \theta_2 \Big|_{x=\infty} &= \theta_2 \Big|_{\tau=0} = -\theta_0 \\ \alpha &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad \beta = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad p = \frac{LE}{c_1 RT_0^2}, \quad \theta_* = \frac{(T_0 - T_*)E}{RT_0^2}, \quad \theta_0 = \frac{(T_0 - T^\circ)E}{RT_0^2} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Здесь x_* — безразмерная координата фронта превращения, p — безразмерная теплота фазового превращения, L — теплота фазового превращения, а индексы 1 и 2 относятся к жидкой и твердой фазам соответственно.

Как и раньше, вводим толщину пограничного слоя $\Delta(\tau)$. Тогда последнее из граничных условий (2.1) и начальные условия примут вид

$$\theta_2(\Delta, \tau) = -\theta_0, \quad \Delta(0) = 0, \quad x_*(0) = 0 \quad (2.2)$$

В качестве начальных приближений выберем линейные функции

$$\theta_1^{(1)} = -\frac{\theta_* x}{x_*}, \quad \theta_2^{(1)} = \frac{(\theta_0 - \theta_*) x}{x_* - \Delta} - \theta_0 - \frac{\Delta(\theta_0 - \theta_*)}{x_* - \Delta} \quad (2.3)$$

Эти функции удовлетворяют всем граничным условиям, кроме второго из условий (2.1). Подставляя $\theta_1^{(1)}$ и $\theta_2^{(1)}$ в правые части уравнений

(1.1), (1.2) и интегрируя результаты по x , имеем вторые приближения

$$\theta_1^{(2)} = \frac{\theta_* x_*^2 x^3}{6x_*^2} - \frac{x_*^2}{\theta_*^2} \exp - \frac{\theta_* x}{x_*} + g_1 x + h_1 \quad (2.4)$$

$$\theta_2^{(2)} = \frac{\alpha(\theta_0 - \theta_*) x^2}{2(x_* - \Delta)^2} \left[\frac{(\Delta - x_*) x_*}{3} + x_* \Delta - x_* \Delta \right] + g_2 x + h_2 \quad (2.5)$$

Величины g_1 , g_2 , h_1 , h_2 определяем при помощи граничных условий (2.1), (2.3)

$$g_1 = \frac{1}{x_*} \left(\frac{\gamma x_*^2}{\theta_*^2} - \theta_* - \frac{x_*^2}{\theta_*^2} - \frac{\theta_* x_* x_*}{6} \right), \quad h_1 = 0 \quad (2.6)$$

$$g_2 = \frac{1}{\beta x_*} \left\{ \frac{\alpha \beta x_*^2 (\theta_0 - \theta_*)}{(x_* - \Delta)^2} \left[\frac{x_*}{2} (x_* + \Delta) - \Delta x_* \right] + \right. \quad (2.7)$$

$$\left. + x_* x_* \left(p + \frac{\theta_*}{3} \right) - \frac{x_*^2 (1 - \gamma_1 - \gamma_1 \theta_*)}{\theta_*^2} \right\}$$

$$h_2 = \frac{(\theta_0 - \theta_*) x_*^2}{2(x_* - \Delta)^2} \left[\frac{x_*}{3} (2\Delta + x_*) - \Delta x_* \right] - \theta_* - g_2 x_* \quad (\gamma_1 = e^{-\theta_*}) \quad (2.8)$$

Для определения Δ и x_* используем граничное условие (2.2) и условие Швеца $\partial \theta_2 / \partial x = 0$ при $x = \Delta$. В результате для Δ и x_* получим систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка

$$\alpha (x_* - \Delta) (x_* + 2\Delta) + 6 = 0 \quad (2.9)$$

$$\frac{\alpha \beta}{2} x_* (\theta_0 - \theta_*) (\Delta + x_*) = \theta_* + \frac{x_*^2}{\theta_*^2} (1 - \gamma_1 - \gamma_1 \theta_*) - x_* x_* \left(p + \frac{\theta_*}{3} \right) \quad (2.10)$$

Систему (2.9), (2.10) с начальными условиями (2.2) решаем методом разложения в ряд, полагая

$$\Delta = \nu_1 \tau^{1/2} + \nu_2 \tau + \nu_3 \tau^{3/2} + \dots, \quad x_* = \mu_1 \tau^{1/2} + \mu_2 \tau + \mu_3 \tau^{3/2} + \dots \quad (2.11)$$

Подставляя (2.11) в (2.9), (2.10), получим для определения ν_1 и μ_1 систему двух алгебраических уравнений второго порядка, а для определения ν_2 , μ_2 , ν_3 , μ_3 , ... — системы линейных уравнений. В результате находим

$$\mu_1 = \left[\frac{12}{\alpha(2m+1)(m-1)} \right]^{1/2}, \quad \nu_1 = m\mu_1, \quad \nu_2 = \mu_2 = 0 \quad (2.12)$$

$$m = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \frac{3\beta(\theta_0 - \theta_*)}{\theta_*} + \left[9 + \frac{30\beta}{\theta_*} (\theta_0 - \theta_*) + \frac{9\beta^2}{\theta_*^2} (\theta_0 - \theta_*)^2 + \right. \right. \quad (2.13)$$

$$\left. \left. + \frac{48}{\alpha\theta_*} \left(p + \frac{\theta_*}{3} \right) \right]^{1/2} \right\}$$

$$\mu_3 = \frac{12(1 - \gamma_1 - \gamma_1 \theta_*) \mu_1}{\theta_*^2 [3\alpha\beta(\theta_0 - \theta_*) (3d + m + 4) + 8(3p + \theta_*)]_d}, \quad \nu_3 = d\mu_3, \quad d = \frac{4 - m}{8m - 5}$$

Первые члены в (2.11) дают решение задачи Стефана о плавлении не реагирующей среды. При $E \rightarrow \infty$, $\theta_0 \rightarrow \infty$, $\theta_* \rightarrow \infty$ имеем не реагирующую среду. Обычно $E \gg 1$, $\theta_0 \gg 1$, $\theta_* \gg 1$. Поскольку ν_3 и $\mu_3 \sim \theta_*^3$, то они малы по сравнению с ν_1 и μ_1 , и, следовательно, тепловыделение от реакции не играет значительной роли для величин Δ и x_* при умеренных значениях τ . Точное решение задачи Стефана о плавлении для не реагирующей среды дано в [7]. Для $\alpha = 0.4848$, $\beta = 2.5$, $p = 20.125$, $\theta_0 = 12.25$, $\theta_* = 9.22$ при помощи [7] имеем $x_* = 0.74 \sqrt{\tau}$, а по приближенным формулам (2.11), (2.12), (2.13) имеем $x_* \approx 0.72 \sqrt{\tau}$. Таким образом,

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial x} \Big|_{x=0} = - \frac{13.03}{\sqrt{\tau}}, \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial x} \Big|_{x=0} \approx - \frac{13.92}{\sqrt{\tau}} \quad (2.14)$$

