

## ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАДАЧИ О ТЕПЛОМ ВОСПЛАМЕНЕНИИ В ТОЛСТОСТЕННОМ СОСУДЕ

А. Г. Князева, А. А. Чашина\*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, anna@ms.tsc.ru

\*Томский государственный университет, 634050 Томск

Сформулирована задача о тепловом воспламенении смеси экзотермического состава с инертным наполнителем в толстостенном сосуде. Обнаружено, что при добавлении инертного наполнителя возможно осуществление режима синтеза в условиях слабо меняющейся температуры. Численно исследованы изменения критических условий, разделяющих различные тепловые режимы при варьировании параметров модели: воспламенение и потухание или воспламенение и режим медленного превращения.

Ключевые слова: тепловой взрыв, медленное превращение, соединение материалов, инертный наполнитель, критические условия.

### ВВЕДЕНИЕ

Классическая задача о тепловом взрыве [1] до сих пор привлекает внимание многих авторов и представляет интерес в теоретических и прикладных исследованиях [2–9]. Это явление часто встречается при получении и переработке материалов, а также при соединении материалов с разными свойствами с использованием экзотермических составов. Соединение материалов можно осуществить как в режиме горения, так и в режиме теплового взрыва. В любом случае высокие температуры, достигаемые в зоне реакции, часто нежелательны, так как обуславливают большие термические напряжения, приводящие к растрескиванию соединяемых материалов. Чтобы избежать этого, можно, например, использовать соединительные составы, содержащие реагенты, взаимодействующие с небольшим тепловыделением. Снижения температуры синтеза можно добиться, разбавляя реагент инертным наполнителем. Инертный наполнитель с запасенным в нем теплом может играть роль дополнительного источника тепла для реагента, ускоряя процесс воспламенения [7] или приводя к вырождению теплового взрыва [9].

Задача определения условий соединения материалов с использованием экзотермического состава может быть сформулирована как задача о тепловом воспламенении в сосуде с толстыми стенками, т. е. в условиях сопряженного теплообмена. В классической теории теплового взрыва критические условия анализируются

в зависимости от условий теплообмена с окружающей средой без учета толщины и свойств стенок сосуда, в который помещено реагирующее вещество. В отличие от известных задач о тепловом взрыве в условиях сопряженного теплообмена [5, 8 и др.], оба вещества, находящиеся в контакте, в начальный момент времени прогреты до одинаковой температуры. Требуется определить условия, необходимые для протекания реакции в конденсированной фазе и их зависимость от свойств соединяемых материалов. Подобная задача имеет приложение к сооружению электролизеров в алюминиевой промышленности с использованием СВС-синтеза, причем интерес представляет исследование режимов превращения для не очень больших разогревов (т. е. в области вырождения теплового взрыва), чтобы уменьшить последствия термических напряжений, неизбежно возникающих вследствие больших градиентов температуры и изменения свойств в ходе превращения.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим задачу в следующей постановке (рис. 1).

Между двумя инертными пластинами толщиной  $h$  находится смесь вещества, способного к экзотермическому превращению, с инертным материалом. Толщина слоя реагента  $2r$ . Начало координат поместим в центр узкого слоя. Задача симметричная, поэтому в центре  $x = 0$

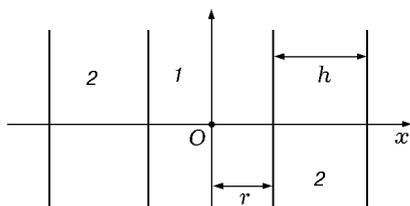


Рис. 1. Иллюстрация к постановке задачи:  
1 — смесь, 2 — инертные пластины

выполняется условие симметрии  $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ .

Уравнение теплопроводности для смеси реагирующего вещества с инертным наполнителем с учетом тепловыделения в химической реакции имеет следующий вид:

$$|x| \leq r: [c_1 \rho_1 (1 - \eta) + c \rho \eta] \frac{\partial T}{\partial t} =$$

$$= [\lambda_1 (1 - \eta) + \lambda \eta] \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + (1 - \eta) Q k_0 \varphi_1 \varphi_2, \quad (1)$$

уравнение теплопроводности для инертных пластин —

$$r + h \geq x > r: c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \lambda_2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Полагаем, что химическая реакция протекает по первому порядку, а скорость ее зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = k_0 \varphi_1(y) \varphi_2(T) = k_0 (1 - y) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3)$$

На границе между веществами считаем справедливыми условия идеального теплового контакта:

$$x = r: [\lambda_1 (1 - \eta) + \lambda \eta] \frac{\partial T_1}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}, \quad T_1 = T_2. \quad (4)$$

На внешней границе инертного материала осуществляется теплообмен с окружающей средой по закону Ньютона:

$$x = r + h: -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \alpha (T_2 - T_e). \quad (5)$$

В начальный момент времени заданы температура веществ  $T_0$  и температура окружающей среды  $T_e$ :

$$T_1 = T_2 = T_0, \quad \text{причем } T_0 \gg T_e. \quad (6)$$

Требуется определить критические условия, разделяющие воспламенение и потухание или различные режимы превращения в зависимости от толщины и свойств инертного материала и доли наполнителя.

В (1)–(6) приняты следующие обозначения:  $c_i$ ,  $\rho_i$ ,  $\lambda_i$ ,  $T_i$  — теплоемкости, плотности, теплопроводности и температуры веществ; индекс 1 относится к реагенту, 2 — к стенкам сосуда, величины без индекса соответствуют инертному наполнителю;  $\eta$  — доля инертного наполнителя;  $x$  — пространственная координата;  $t$  — время;  $y$  — степень превращения;  $Q$  — тепловой эффект;  $E$ ,  $k_0$  — энергия активации и предэкспонент экзотермической реакции;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи.

В безразмерных переменных

$$\theta_i = \frac{T_i - T_0}{RT_0^2} E, \quad \xi = \frac{x}{r}, \quad \tau = \frac{t}{t_a}, \quad H = \frac{h}{r},$$

где  $t_a = (c_1 \rho_1 RT_0^2 / EQ k_0) \exp(E/RT_0)$  — период адиабатической индукции, задача (1)–(6) принимает вид:

$$\xi \leq 1: \frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = \delta^{-1} \frac{(1 - \eta) + b_{\lambda} \eta}{(1 - \eta) + b_c \eta} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \xi^2} +$$

$$+ \frac{1}{(1 - \eta) + b_c \eta} \exp\left(\frac{\theta_1}{1 + \beta \theta_1}\right);$$

$$1 \leq \xi \leq H: K_c \frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = K_{\lambda} \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \xi^2},$$

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \gamma \exp\left(\frac{\theta_1}{1 + \beta \theta_1}\right) (1 - y);$$

$$\xi = 0: \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = 0;$$

$$\xi = 1: \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = \frac{K_{\lambda}}{(1 - \eta) + b_{\lambda} \eta} \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi}, \quad \theta_1 = \theta_2; \quad (7)$$

$$\xi = H + 1: -K_{\lambda} \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi} = \text{Nu} (\theta_2 + \theta_e);$$

$$\tau = 0: \theta_1 = 0, \quad \theta_2 = 0, \quad y = 0,$$

где  $\delta = r^2 / t_a \chi_1$  — параметр Франк-Каменецкого,  $\chi$  — температуропроводность;  $\text{Nu} = \alpha r / \lambda_1$  — число Нуссельта;  $\beta = RT_0 / E$  —

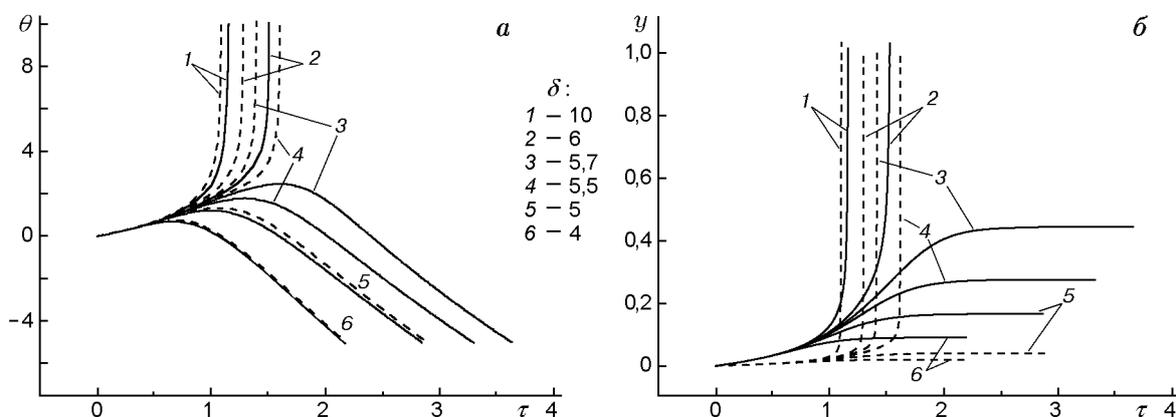


Рис. 2. Зависимость температуры (а) и степени превращения (б) в точке  $\xi = 0$  от времени для  $\theta_0 = 25$  и различных значений  $\delta$  и  $\gamma$  ( $\eta = 0$ ):

штриховые линии —  $\gamma = 0,01$  ( $\delta_* = 5,42$ ), сплошные линии —  $\gamma = 0,05$  ( $\delta_* = 5,78$ )

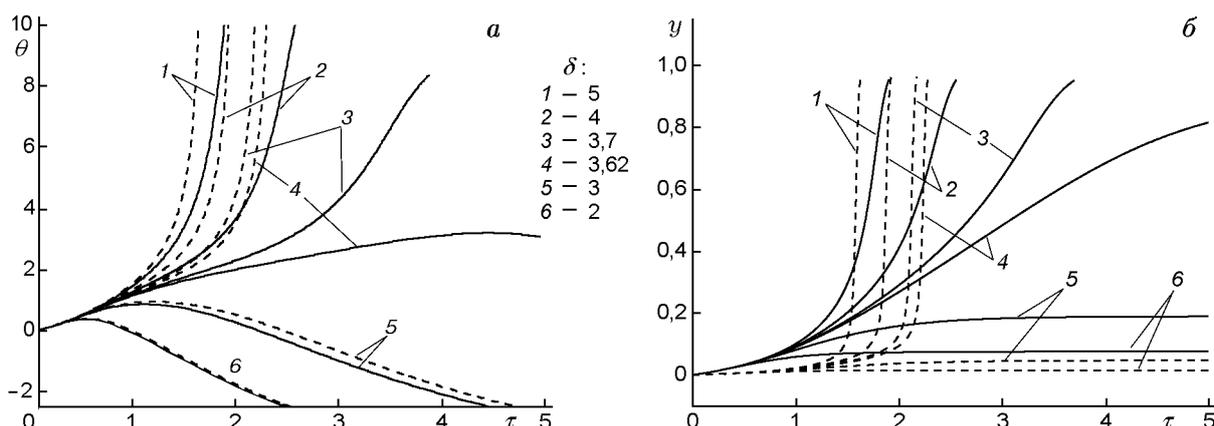


Рис. 3. Зависимость температуры (а) и степени превращения (б) в точке  $\xi = 0$  от времени для  $\theta_0 = 5$  и различных значений  $\delta$  и  $\gamma$  ( $\eta = 0$ ):

штриховые линии —  $\gamma = 0,01$  ( $\delta_* = 3,3$ ), сплошные линии —  $\gamma = 0,05$  ( $\delta_* = 3,63$ )

малый параметр, характеризующий чувствительность системы к изменению температуры;  $K_c = c_2\rho_2/c_1\rho_1$ ,  $K_\lambda = \lambda_2/\lambda_1$ ,  $b_\lambda = \lambda/\lambda_1$ ,  $b_c = c\rho/c_1\rho_1$ ;  $\theta_0 = [(T - T_0)/RT_0^2]E$  — температурный напор;  $\gamma = c_1\rho_1RT_0^2/EQ \ll 1$  — малый параметр теории теплового взрыва, характеризующий выгорание.

Задачу (7) решали численно по неявной разностной схеме методом прогонки. В расчетах определяли поля температуры и степени превращения, критические характеристики, а также время воспламенения при варьировании параметров задачи.

### КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Типичные зависимости температуры и степени превращения в точке  $\xi = 0$  от времени для  $\theta_0 = 25$ , разных значений  $\gamma$  и значений параметров  $K_c = 2$ ,  $K_\lambda = 1$ ,  $Nu = 100$ ,  $H = 0,5$ ,  $\eta = 0$  представлены на рис. 2. Аналогичные зависимости  $\theta(\tau)$  и  $y(\tau)$  для  $\theta_0 = 5$  и того же набора параметров показаны на рис. 3.

Как и в классической задаче о тепловом взрыве, при малых значениях  $\delta$  и  $\theta_0 = 25$  температура в центре реагента падает либо сразу, либо после небольшого повышения (сплошные кривые 3–6 и штриховые 5, 6 на рис. 2); при  $\delta$ , большем некоторого критического значения  $\delta_*$ , температура резко растет, т. е. происходит воспламенение (сплошные кривые 1,

### РЕЖИМЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ВЫБОР КРИТЕРИЕВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

2, штриховые 1–4 на этом же рисунке). Такой характер развития процесса типичен для нормального режима воспламенения. В отличие от классической задачи о тепловом взрыве, здесь существенно возрастает роль выгорания. При воспламенении зависимость  $y(0, \tau)$  приближается к единице даже в случае малых значений  $\gamma$ . Если  $\gamma = 0,05$ , существенные значения  $y$  наблюдаются и при падении температуры, т. е. в случае потухания. С ростом  $\gamma$  растет и значение  $\delta_*$ , что связано с уменьшением теплоприхода вследствие выгорания вещества. Увеличение роли выгорания объясняется особенностью задачи — дополнительным запасом тепла в стенках сосуда, способствующим превращению.

При малых значениях  $\theta_0$  трудно сделать вывод о режиме протекания процесса, так как практически полное превращение вещества может наблюдаться и в условиях медленного роста температуры (сплошные кривые 3, 4 на рис. 3). Этот случай соответствует типичной картине вырожденного теплового взрыва, характеризуемого большим выгоранием вещества. Анализ пространственной картины развития процесса для разных значений  $\delta$  при  $\theta_0 = 5$  показал, что в случае «воспламенения» выгорание в точке  $\xi = 0$  невелико, если о нем судить по резкому росту температуры в центре. После «воспламенения» реакция завершается за малый промежуток времени.

С целью подробного исследования задачи в широком диапазоне изменения параметров  $\theta_0$ ,  $K_c$ ,  $K_\lambda$  и других необходимо выработать критерий, в соответствии с которым та или иная картина развития процесса будет называться «воспламенением» или «потуханием».

При определении критических условий теплового взрыва можно применять различные критерии воспламенения и потухания. Например, о воспламенении можно судить по резкому росту температуры в центре реагента, чему соответствует неравенство

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial\tau}\right)_{\tau_c, \xi=0} > \text{const}, \quad (8)$$

или по перегибу на кривой  $\theta(\tau, 0)$  —

$$\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial\tau^2}\right)_{\tau_c, \xi=0} = 0. \quad (9)$$

Эти критерии хорошо работают для нормальных режимов воспламенения, когда выго-

рание ничтожно ( $\theta_0 \gg 1$ ,  $\gamma \ll 1$ ). В нашей задаче с большим выгоранием (что связано с физической особенностью задачи, обусловленной дополнительным подогревом за счет запаса тепла в стенках и небольшими разогревами) эти критерии не всегда оправдывают себя. Так, перегиб на кривой  $\theta(\tau)$  может наблюдаться как при воспламенении, так и при потухании (см. рис. 3); рост  $\theta$  в точке  $\xi = 0$  при  $\tau \rightarrow \tau_c$  не всегда носит асимптотический характер. Для того чтобы разделить различные тепловые режимы, мы использовали два критерия. В первом случае полагали, что воспламенение произошло, если выгорание в центре приближалось к 1:

$$y(0, \tau \rightarrow \tau_c) \rightarrow 0,95, \quad (10)$$

т. е. воспламенение соответствовало полному превращению вещества. Во втором случае условно полагали, что воспламенение произошло, если температура в центре в два раза превышала начальный разогрев, т. е.

$$\theta(0, \tau \rightarrow \tau_c) \geq 2\theta_0. \quad (11)$$

Эти два критерия давали одинаковый результат для критических характеристик. Между тем время воспламенения  $\tau_c$ , соответствующее значениям  $\delta \approx \delta_*$ , для критериев (10) и (11) различно. Например, при  $\theta_0 = 5$ ,  $\gamma = 0,01$ ,  $K_c = K_\lambda = 0,1$  имеем в соответствии с (10)  $\tau_c = 2,0$ , в соответствии с (11)  $\tau_c = 1,8$  для  $\delta = 1,5$ ; при  $\delta = 0,95$  получаем соответственно  $\tau_c = 4,18$  и  $3,97$ .

Так как практический интерес представляет время полного превращения (что можно считать соответствующим условием соединения материалов), то все дальнейшие расчеты проводили по критерию (10), в том числе и при разбавлении реагента инертным наполнителем.

Замечено, что при добавлении инертного материала в соединительный состав качественная картина процесса меняется. В некоторой области параметров задачи при варьировании параметра  $\delta$  можно выделить различные режимы превращения — «тепловой взрыв» и «медленное превращение». Во втором режиме превращение происходит практически при неизменной температуре реагента (рис. 4). Время полного превращения в различных режимах отличается на два порядка. Критическое значение  $\delta$  при добавлении инертного материала в соединительную смесь приобретает иной смысл.

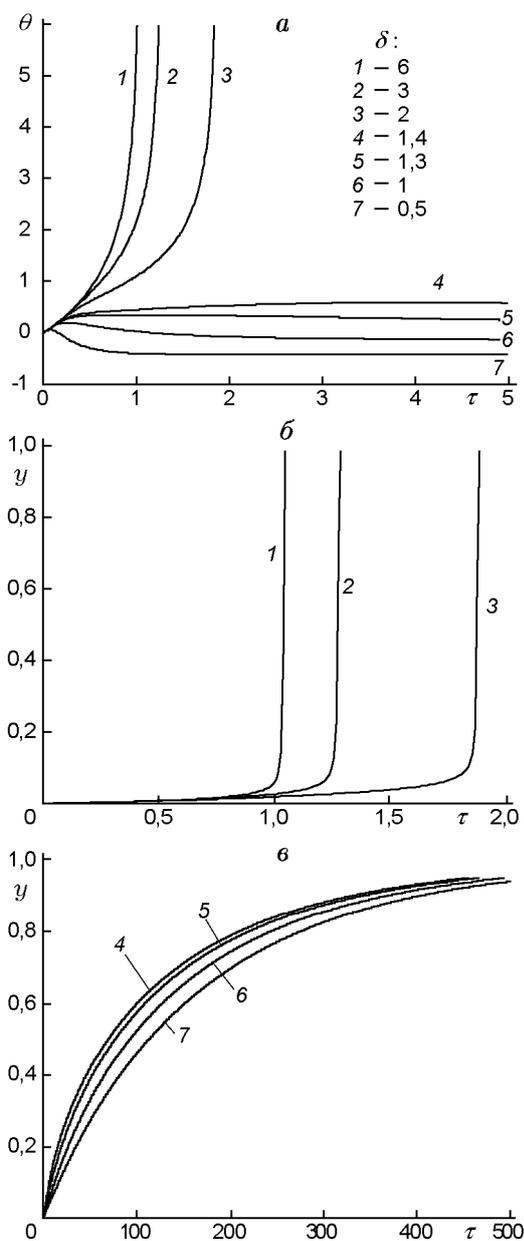


Рис. 4. Зависимость температуры (а) и степени превращения (б, в) в центре реагента ( $\xi = 0$ ) от времени для различных режимов ( $\eta = 0,3$ )

Зависимость температуры и степени превращения от времени для различных режимов в центре реагента ( $\xi = 0$ ) и набора параметров  $K_c = 2$ ,  $K_\lambda = 1$ ,  $b_c = b_\lambda = 0,5$ ,  $\theta_0 = 5$ ,  $\eta = 0,3$ ,  $H = 0,5$  представлена на рис. 4. В этом случае критическое значение  $\delta_* = 1,455$  разделяет два различных режима — «тепловой взрыв» и «медленное превращение». При воспламенении (см. рис. 4,б) полное превращение вещества происходит за малый промежуток времени, следующий за индукционным периодом. Во

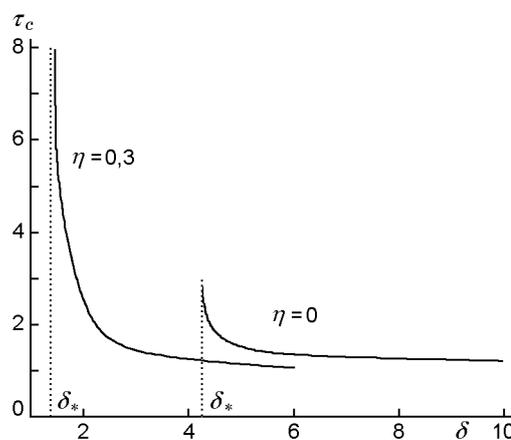


Рис. 5. Зависимость времени воспламенения от параметра Франк-Каменецкого

втором режиме (см. рис. 4,в) идет постепенное накопление продукта реакции.

Зависимости времени воспламенения от параметра Франк-Каменецкого для  $\eta = 0$  и  $\eta = 0,3$ , представленные на рис. 5, демонстрируют существенные количественные изменения характеристик процесса при добавлении инертного наполнителя.

### ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НА КРИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Все параметры задачи оказывают существенное влияние на критические характеристики и режимы превращения. Так, на рис. 6 представлена зависимость  $\delta_*$  от температурного напора  $\theta_0$  для различных значений  $K_c$  и  $K_\lambda$  и параметров  $\gamma = 0,01$ ,  $Nu = 100$ ,  $H = 0,5$  при  $\eta = 0$  и  $0,3$ . В случае  $\eta = 0$  критические характеристики разделяют тепловой взрыв и потухание. В случае  $\eta = 0,3$  при больших значениях  $K_c$  и  $K_\lambda$  критическое значение  $\delta_*$  для небольшого начального разогрева разделяет различные режимы (тепловой взрыв и медленное превращение). Медленный режим превращения наблюдается в достаточно узкой области параметров, которая на рис. 6,б ограничена сверху штрихпунктирной кривой. Легко видеть, что с увеличением  $\theta_0$  растет критическое значение  $\delta_*$ , что типично для такого рода задач.

Из рис. 6 видно, что с увеличением  $K_c$  значение  $\delta_*$  падает. Это обусловлено увеличением запаса тепла в толстых стенках с увеличением их теплоемкости. Чем меньше  $K_\lambda$ , больше

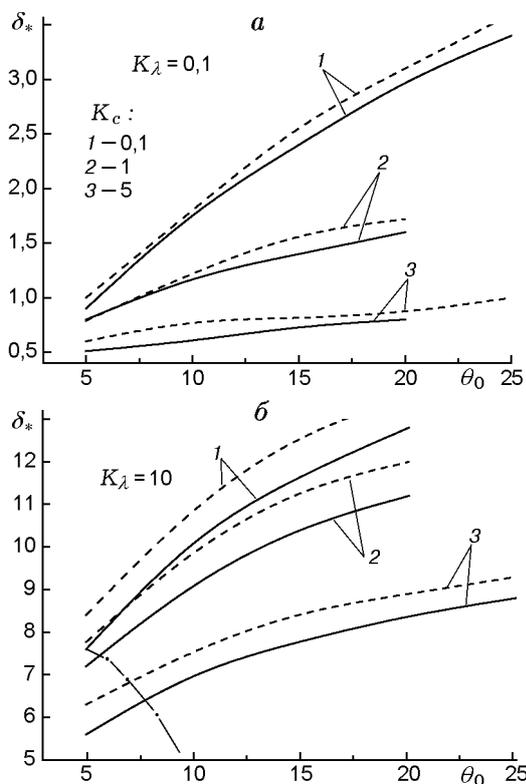


Рис. 6. Зависимость критического значения параметра Франк-Каменецкого от температурного напора при  $K_\lambda = 0,1$  (а),  $K_\lambda = 10$  (б) и разных значениях параметра  $K_c$ : сплошные линии —  $\eta = 0,3$ , штриховые —  $\eta = 0$

$K_c$  и толщина инертных стенок  $H$ , тем меньше критический размер области, занятой реагентом, которая необходима для осуществления превращения.

Зависимости критического значения параметра Франк-Каменецкого  $\delta_*$  от доли инертного наполнителя  $\eta$  для параметров  $K_c = 2$ ,  $K_\lambda = 1$ ,  $\gamma = 0,01$ ,  $Nu = 100$  представлены на рис. 7. Видно, что чем меньше  $\eta$ , тем менее существенна роль теплоемкости наполнителя для критических условий, разделяющих режимы превращения. С увеличением  $\eta$  значения  $\delta_*$  уменьшаются, чему способствует запас тепла в инертном наполнителе. С увеличением доли и теплоемкости наполнителя, толщины и теплоемкости инертных стенок область параметров, где наблюдается режим медленного превращения, расширяется.

Подробные расчеты показали, что при варьировании  $\eta$  при разных значениях  $\theta_0$  можно условно определить  $\eta_*$  такое, что при  $\eta < \eta_*$  критическое значение параметра Франк-

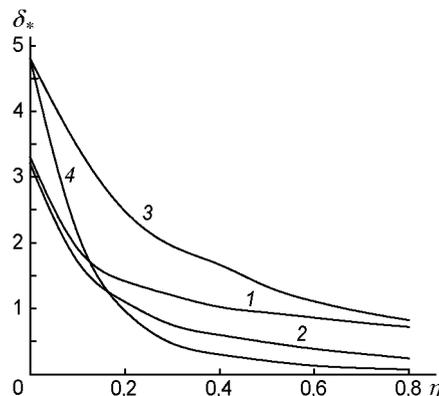


Рис. 7. Зависимость критического значения параметра Франк-Каменецкого от доли инертного наполнителя:

1 —  $b_c = b_\lambda = 0,5$ ,  $\theta_0 = 5$ ; 2 —  $b_c = 2$ ,  $b_\lambda = 0,5$ ,  $\theta_0 = 5$ ; 3 —  $b_c = b_\lambda = 0,5$ ,  $\theta_0 = 15$ ; 4 —  $b_c = 10$ ,  $b_\lambda = 0,5$ ,  $\theta_0 = 15$

Каменецкого  $\delta_*$  будет разделять воспламенение и потухание, а при  $\eta \geq \eta_*$  — разные режимы превращения. При  $\eta < \eta_*$  время превращения  $\tau_c$  при  $\delta \leq \delta_*$  резко возрастает и в пределе ( $\eta \rightarrow 0$ )  $\tau_c \rightarrow \infty$ . При  $\eta > \eta_*$  время воспламенения  $\tau_c$  слабо зависит от  $\eta$ . Примем за  $\eta_*$  такое значение доли инертного наполнителя, что  $\tau_c \geq 2\tau_c$  ( $\eta \gg \eta_*$ ). Тогда для  $\theta_0 = 5$  (т. е. в области вырождения теплового взрыва) имеем  $\eta_* \ll 1$ , а для  $\theta_0 = 15$   $\eta_* \approx 0,24$ . С увеличением  $K_c$  величина  $\eta_*$  уменьшается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сформулирована и исследована численно задача о тепловом взрыве в сосуде с толстыми стенками. Показано, что при добавлении инертного наполнителя в экзотермический состав возможно осуществление режима превращения при заданной температуре. Это может быть использовано для выбора режима соединения материалов в реальных условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
2. Шкадинский К. Г., Мержанов А. Г., Озерковская Н. И. Постиндукционные процессы при тепловом взрыве в системах «пористая среда — газообразный реагент — твердый продукт» // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 2. С. 12–23.

3. **Азатян В. В., Болодьян И. А., Шебеко Ю. Н., Копылов С. Н.** Особенности критических условий цепно-теплового взрыва // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 5. С. 12–23.
4. **Быков В. И., Цыбенкова С. Б.** Параметрический анализ простейшей модели теплового взрыва — модели Зельдовича — Семенова // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 5. С. 36–48.
5. **Гайнутдинов Р. Ш.** Тепловой взрыв пластины при граничных условиях второго и третьего родов // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 2. С. 74–76.
6. **Лапшин О. В., Овчаренко В. Е.** Математическая модель высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения  $\text{Ni}_3\text{Al}$  на стадии воспламенения // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 2. С. 46–54.
7. **Лапшин О. В., Овчаренко В. Е.** Влияние инертного наполнителя на условия воспламенения порошковой смеси никеля с алюминием // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 1. С. 31–33.
8. **Григорьев Ю. М., Мержанов А. Г., Прибытков К. В.** Критические условия теплового взрыва при кондуктивной теплопередаче в зоне реакции и окружающей среде (сопряженная задача) // ПМТФ. 1966. № 5. С. 17–24.
9. **Дик И. Г.** Границы вырождения теплового взрыва в системе с дополнительным источником тепла // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 1. С. 133–136.

*Поступила в редакцию 21/V 2003 г.*