

УДК 536.46

И. Г. Дик, А. Г. Князева

**ЗАЖИГАНИЕ ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИЕЙ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ
С МЕНЯЮЩИМИСЯ В ХОДЕ РЕАКЦИИ
ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

В ходе химической реакции могут меняться оптические свойства конденсированного вещества. В частности, это касается его оптических свойств: коэффициента отражения и показателя поглощения. При тепловом инициировании химической реакции лучистой энергией изменение оптических характеристик приводит к появлению обратной связи. В частности, если разложение вещества ведет к увеличению поглощающих центров, то повышается теплонакопление от радиационного потока, что в свою очередь изменяет скорость химической реакции и, следовательно, коэффициент поглощения. Описанная ситуация, вероятно, типична при воздействии радиационного потока на органические вещества, продукты окисления которых являются центрами поглощения.

Известно [1], что интенсивная подача лучистой энергии на поверхность реакционноспособного (с большим экзотермическим тепловым эффектом) образца возбуждает реакцию в узком приповерхностном слое. Это дает основание считать исследование воспламенения тонких пленок с учетом переменности оптических характеристик приемлемой моделью зажигания конденсированных веществ.

В качестве объекта исследования выбрана перкаль (хлопчатобумажная ткань) толщиной $1,35 \cdot 10^{-2}$ см, по потемнению которой можно следить за разложением вещества в ходе нагрева. Для обеспечения равномерности нагрева и разложения перкаль зажималась между металлической и стеклянной пластинами и выдерживалась некоторое время при высокой температуре, достаточной для активной химической реакции. Кусочки ткани (пленки) с различной степенью потемнения (различной глубиной разложения) имели разные оптические характеристики.

Коэффициенты отражения f и пропускания Π пленок измерялись фотометром ФМШ-56М на корригирующем светофильтре. Показатель поглощения σ в соответствии с законом Ламберта — Бугера [2] связан с f и Π соотношением

$$\Pi = (1 - f) \exp(-\sigma l),$$

где l — толщина пленки. Результаты измерений, представленные на рис. 1, свидетельствуют о линейной корреляции между этими коэффициентами.

По закону Бэра [2] для слабых растворов, газов и т. д. величина σ пропорциональна количеству поглощающих центров. Считаем число растворенных в пленке поглощающих центров пропорциональным концентрации продуктов разложения. Тогда, учитывая линейную корреляцию (см. рис. 1), придем к линейной зависимости от глубины разложения η .

Линейные связи $f(\eta)$ и $\sigma(\eta)$ вытекают также из анализа простейшей теоретической модели. Модель поглощающей среды типа цепочки ориен-

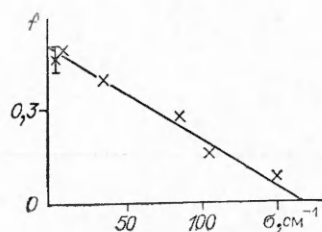


Рис. 1. Линейная корреляция между коэффициентом отражения и показателем прозрачности.

тированных вдоль луча образований исходного вещества и конечного продукта, пространственный масштаб которых пропорционален степени разложения, дает дифференциальную форму закона Бугера в виде

$$-dq_x = q_x(\sigma_0 dx_0 + \sigma_k dx_k) = q_x(\sigma_0(1 - \eta) + \sigma_k \eta) dx.$$

Здесь q_x — интенсивность потока, σ_0 и σ_k — показатели поглощения вещества в исходном и конечном состоянии. Отсюда, как и в законе Бэра, получаем линейную зависимость: $\sigma = \sigma_0 + (\sigma_k - \sigma_0)\eta$.

Если $\sigma_k \rightarrow \infty$, то альтернативной моделью поглощающей среды будут помещенные в непрозрачную массу вещества световоды с показателем поглощения σ_0 , поперечное сечение которых пропорционально концентрации непрореагировавшего вещества. В этом случае $\sigma = \sigma_0(1 - \eta)$. Считая закон Бэра справедливым для рассматриваемого случая, запишем

$$(\sigma - \sigma_0)/(\sigma_k - \sigma_0) = (f - f_0)/(f_k - f_0) = \eta. \quad (1)$$

Измерения дают $\sigma_0 = 1,87 \text{ см}^{-1}$, $f_0 = 0,47$. Экстраполируя прямую рис. 1 к $f = 0$ (прямые измерения невозможны из-за разрушения пленки), получим $\sigma_k = 167 \text{ см}^{-1}$.

Для оценки значимости описанного эффекта рассмотрим следующую модель. На поверхность тонкой пленки с теплоемкостью c и плотностью ρ действует поток лучистой энергии q_s . Считая, что пленка успевает равномерно прогреваться вследствие малой толщины, запишем уравнение для тепловой энергии

$$c\rho l \frac{dT}{dt} = q_s [1 - \exp(-(\sigma(\eta)l)] (1 - f(\eta)) + Ql \frac{d\eta}{dt} - \alpha(T - T_0), \quad (2)$$

где первый член в правой части характеризует интенсивность поглощения тепла, излучаемого источником мощностью q_s , второй — химическое тепловыделение (с теплотой реакции Q), третий — теплообмен пленки со средой температуры T_0 (α — коэффициент теплоотдачи).

Скорость реакции считаем экспоненциальной функцией температуры пленки T и степенной — глубины превращения

$$\frac{d\eta}{dt} = (1 - \eta)^m z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3)$$

Здесь z — предэкспонент; E — энергия активации; R — газовая постоянная. Начальные условия к (2) и (3)

$$\eta = T - T_0 = 0, \quad t = 0. \quad (4)$$

Радиационный поток, уходящий с неосвещенной стороны пленки:

$$\Phi = q_s \exp(-\sigma(\eta)l) [1 - f(\eta)]. \quad (5)$$

Процесс разложения для органических материалов многостадийный [3] с экзо- и эндотермическими стадиями, но поскольку эндотермическая стадия имеет низкий тепловой эффект, а стадия догорания в газе не рассматривается, ограничимся учетом химического тепловыделения от брутто-реакции. Для $f(\eta)$ и $\sigma(\eta)$ используется выражение (1).

Задача (1)–(5) нелинейна и полный анализ возможен лишь с использованием ЭВМ, но некоторые качественные результаты можно получить и аналитическими методами. При низкой температуре химические реакции в пленке практически заторможены. Нагрев ее идет за счет по-

глощения внешнего потока:

$$q_0 = q_s [1 - f(0)] [1 - \exp(-\alpha t / c\rho l)].$$

С учетом теплоотдачи

$$T - T_0 = \frac{q_0}{\alpha} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha t}{c\rho l}\right) \right].$$

Характерное время установления максимального разогрева $T_{\max} - T_0 = q_0/\alpha$ не зависит от q_0 .

Если коэффициент α достаточно велик, то разогрев мал и химическое тепловыделение может развиваться (этому соответствует ситуация, когда $q_0 > Qlz \exp(-E/RT_{\max})$) и пленка разлагается при температуре, определяемой внешним источником. Характерное время разложения (в первом приближении полагаем в (3) $m=0$)

$$\begin{aligned} t_i &= \frac{1}{z} \exp\left(\frac{E}{RT_{\max}}\right) \approx \frac{1}{z} \exp\left(\frac{E}{RT_0}\right) \exp\left(-\frac{(T_{\max} - T_0)E}{RT_0^2}\right) = \\ &= \frac{1}{z} \exp\left(\frac{E}{RT_0}\right) \exp\left(-\frac{q_0 E}{\alpha RT_0^2}\right), \end{aligned}$$

с увеличением q_0 быстро падает, так что полное время разрушения пленки при больших q_0 (или малых α) определяется стадией установления порядка $c\rho l/\alpha$.

Если в линейном приближении учесть зависимость $q(\eta) = q_0 + (dq/d\eta)_0 \eta$ и использовать это выражение в оценке $T_{\max} - T_0$, то нетрудно из (3) получить, что химическая стадия по сравнению со случаем $q = q_0$ сокращается в $\left(1 - \frac{E}{RT_0^2} \left(\frac{dq}{d\eta}\right)_0\right)$ раз, что может оказаться существенным в оценках всего индукционного периода воспламенения при малых q_0 .

В ситуации, когда выполняется обратное неравенство $q_0 < Qlz \exp(-E/RT_{\max})$ при температуре пленки, превышающей $T_p = E/R \ln^{-1}(lQz/q_0)$, ведущим механизмом нагрева становится химический источник. Время зажигания определяется в этом случае временем достижения T_p , оценку которого можно проводить без учета химического тепловыделения. Для качественных оценок положим $\alpha = 0$. Чтобы учесть изменение поглощенного потока q с η , запишем (для $\eta \ll 1$) формулу

$$\eta = \frac{c\rho l}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT,$$

которая получается из уравнений $c\rho l dT = q dt$ и $d\eta = z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt$.

Для линейной зависимости $q(\eta)$ для периода индукции находим

$$t_i = \int_{T_0}^{T_p} c\rho l \left/ \left[q_0 + \frac{c\rho l}{q_0} \left(\frac{dq}{d\eta}\right)_0 \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \right] dT,$$

откуда для достаточно малых $(dq/d\eta)_0$ имеем

$$t_i = \frac{c\rho l (T_p - T_0)}{q_0} - \frac{c\rho l}{q_0^2} \left(\frac{dq}{d\eta}\right)_0 \int_{T_0}^{T_p} dT \int_{T_0}^T z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT.$$

Второе слагаемое отражает влияние зависимости оптических свойств вследствие выгорания на время зажигания. Учет этого, особенно при малых q_0 , приводит к уменьшению t_i .

Рассмотрим, наконец, ситуацию, когда существенны и внешний нагрев, и химический источник. Если не учитывать выгорания и измене-

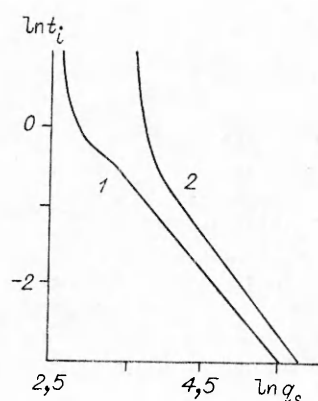


Рис. 2. Зависимость времени зажигания от величины потока (по результатам расчетов) с переменными (1) и постоянными (2) оптическими свойствами.

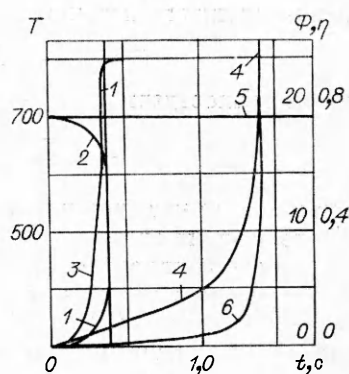


Рис. 3. Зависимость T (кривые 1, 4), η (3, 6), Φ (2, 5) от времени с постоянными (4-6) и переменными (1-3) оптическими свойствами.

ния оптических характеристик во времени, для вычисления индукционного периода запишем

$$t_i = \int_{T_0}^{\infty} \frac{c\rho l dT}{[q_0 + Qlz \exp(-E/RT) - \alpha(T - T_0)]}$$

Приведенный интеграл имеет смысл при не очень больших α . Действительно, считая $E \gg RT_0$, запишем

$$t_i = t_a \int_0^{\infty} (\exp(\Theta) + g - s\Theta)^{-1} d\Theta,$$

где

$$\Theta = \frac{(T - T_0)E}{RT_0^2}, \quad g = q_0 \left(Qlz \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \right),$$

$$s = \frac{\alpha}{Qlz} \exp\left(\frac{E}{RT_0}\right), \quad t_a = c\rho RT_0^2 \left(EQz \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \right)^{-1}.$$

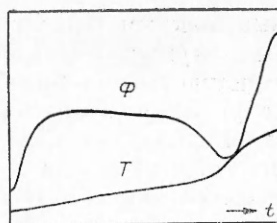
Нетрудно убедиться [4, 5], что значение t_i конечно при $g > g_* = s \ln(s/e)$. Зависимость $t_i(g)$ тем слабее, чем больше g . Действительно, производная $\frac{dt_i}{dg} = -t_a \int_0^{\infty} (\exp(\Theta) + g - s\Theta)^{-2} d\Theta$ тем меньше (по модулю), чем больше g .

При $s = 0$ $t_i = t_a \ln(1 + g)/g$. Учет конечности s не меняет качественной зависимости $t(g)$: при $s > e$ существует критическое значение g_* , которое при $s = e$ равно нулю. При $g \rightarrow g_*$ $t_i \rightarrow \infty$, причем можно показать [4, 5], что $t_i \sim (g - g_*)^{-0.5}$. Нетрудно видеть, что учет роста g в ходе индукционного периода ведет к изменению оценок для t_i , причем с уменьшением q_s роль этого эффекта повышается.

Для иллюстрации проведены расчеты на ЭВМ при $l = 0,0135$ см, $T_0 = 295$ К, $c = 1,77$ Дж/(г·К) (теплоемкость нити целлюлозы [6]), $\alpha = 8,15 \cdot 10^{-3}$ Дж/(см²·с·К), $m = 1$, $Qz = 3 \cdot 10^9$ Дж/(г·с) (это значение находится в диапазоне реальных значений для тканей [3]). Плотность пленки ($\rho = 0,49$ г/см³) измерена непосредственно (масса, деленная на объем). Определялось время разложения пленки, т. е. момент достижения значения $\eta = 0,95$. Это время на 2-3% отличается от времени зажигания, определяемого по достижению большой скорости роста температуры пленки.

На рис. 2 приведены зависимости времени разложения пленки при постоянных оптических характеристиках ($\sigma = \sigma_0$, $f = f_0$) и с оптическими

Рис. 4. Типичный вид показаний фотоприемника и термопары.



характеристиками, меняющимися в ходе химической реакции (t_i). При больших q_s , $t_{i0}/t_i \approx 1$, с уменьшением q это отношение растет (для $q_s = 46 \text{ Вт/см}^2$, $t_{i0} = 2,1 t_i$). Критическая величина теплового потока при переменных σ и f меньше.

На рис. 3 показана динамика температуры, глубины превращения и потока, пропущенного пленкой в ходе процесса воспламенения. Видно, что наиболее существенное изменение поглощенного потока происходит на стадии, когда скорость химической реакции, а следовательно, выгорание существенны.

Иллюстрацией изменения оптических характеристик в ходе реакции могут служить экспериментальные кривые на рис. 4. В эксперименте на поверхность пленки подавался лучистый поток, который, проходя через пленку, ослаблялся, что фиксировал фотоприемник, расположенный у тыльной поверхности. Момент воспламенения определялся по показаниям термопары, помещенной над поверхностью пленки. Изменения проводились по методике [7]. Видно, что с повышением температуры излучение поглощается все более активно вследствие разложения вещества. Минимум величины пропущенного потока соответствует завершению реакции. Это качественно согласуется с кривыми 1—3 рис. 3. Дальнейший рост Φ соответствует разрушению пленки.

В заключение отметим, что обратная связь между тепловыми источниками нехимической и химической природы в данном случае есть следствие концентрационной, но не температурной зависимости физических параметров, в отличие от ситуаций, рассмотренных в [8].

Авторы благодарны В. П. Марусину за помощь в работе, В. Н. Кумоку — за ценное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виллюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.
2. Поль Р. В. Оптика и атомная физика.— М.: Наука, 1966.
3. Виноградов Б. А., Копылов В. Б. Лазерная резка неметаллических материалов.— Л.: Энергия, 1987.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1987.
5. Лик И. Г. ФГВ, 1980, 16, 1, 133.
6. Техническая энциклопедия.— М.: Советская энциклопедия, 1927.
7. Похил П. Ф., Мальцев В. М., Зайцев В. М. Методы исследования процессов горения и детонации.— М.: Наука, 1969.
8. Мержанов А. Г., Руманов Э. Н. УФН, 1987, 151, 4, 553.

г. Томск

Поступила в редакцию 17/X 1988,
после доработки — 19/XII 1988

УДК 536.46

А. М. Гришин, Е. Е. Зеленский, С. В. Шевелев

ДВУМЕРНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА ВЕРХОВОГО ЛЕСНОГО ПОЖАРА

Крупный лесной пожар в общем случае представляет собой сложное нестационарное, неоднородное аэротермохимическое явление [1—3]. Однако при достаточно сильном ветре в так называемых продуваемых лесных массивах [2, 3] реализуется стационарный режим горения с ярко