

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ ТЕПЛОЫДЕЛЕНИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
ПРИ ЗАЖИГАНИИ
ПО ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ**

*В. И. Земских, О. И. Лейпунский
(Москва)*

В работах [1—7] рассмотрена задача об определении параметров функции тепловыделения конденсированных реагирующих в объеме веществ при их зажигании потоком тепла постоянной плотности по зависимости температуры поверхности вещества от времени. Постановка задачи в этих работах выгодно отличается от традиционных методов, использующих для отыскания кинетических параметров критерии зажигания (см., например, [8, 10, 11, 13—16]), тем, что позволяет обходиться одним опытом. Сравнение результатов обработки опытов по предложенной авторами этих работ методике с результатами обработки по традиционной методике оказывается неудовлетворительным [4, 5].

Настоящая работа ставит своей целью разработку, обоснование и использование алгоритма расчета кинетических параметров функции тепловыделения (при определенных предположениях относительно ее вида) по зависимости температуры поверхности от времени и сравнение полученных результатов с имеющимися в литературе. Основное внимание уделено вопросам обоснования схемы расчета и обработке теоретических и экспериментальных кривых.

Экспериментальные результаты. Опыты по зажиганию проводили с веществом Н и нитроклетчаткой (НКЛ) ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) по методике, предложенной и обоснованной в [9]. Суть методики заключается в следующем. Между двумя плотно прижатыми друг к другу образцами вещества помещали нагревательный элемент из нихромовой фольги толщиной 5 мкм, по которому пропускался постоянный электрический ток. Параметры нагревательного элемента выбирались так, чтобы плотность теплового потока у поверхности вещества была практически постоянной. На поверхности вещества располагалась термопара медь — константан толщиной 7—10 мкм. Показания термопары записывались плейфтовым осциллографом Н-117.

Опыты проводили при начальной температуре 20°C в атмосфере азота при давлении $p = 5, 10, 16, 60 \text{ атм}$. Ошибка в измерении температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

В таблице приведены сведения о проведенных экспериментах. Здесь t_n — время работы нагревательного элемента; $\langle q_0 \rangle$ — средняя плотность теплового потока на «инертной» части зависимости $T_s(t)$.

Для обоснования методики расчета решалась задача о зажигании вещества потоком тепла постоянной плотности в рамках тепловой теории зажигания [8]:

$$x > 0: \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Qk_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (1)$$

$$x = 0: -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = q_{0x} \quad (2)$$

$$x = \infty: \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

$$t = 0: T(x; 0) = T_0 = \text{const.} \quad (4)$$

Вещество Н			Вещество Н			НКЛ		
p, атм	$\langle q_0 \rangle$, кал/(см ² ·с)	t_H , с	p, атм	$\langle q_0 \rangle$, кал/(см ² ·с)	t_H , с	p, атм	$\langle q_0 \rangle$, кал/(см ² ·с)	t_H , с
1	0,24	91,3	1	1,59	4,34	1	3,0	0,46
	0,56	23,7		3,30	1,52		5,2	0,42
	0,72	16,8		5,08	0,70		5,4	0,33
	0,71	15,7		3,62	1,20		6,0	0,39
	0,86	13,25		2,0	2,54		6,5	0,34
	1,27	5,9		2,0	2,50		8,4	0,26
	1,37	5,9		2,2	2,08			
	1,88	4,42		2,9	1,10			
	2,70	2,00		3,6	0,90			
	2,06	4,10		4,8	0,60			
	3,27	1,04						
	4,24	1,10		0,59	22,0			
	1,70	4,40		0,64	24,0			
	0,48	43,9	65	0,67	23,8			
	0,49	38,4		0,71	20,9			
	0,77	16,8		0,82	11,45			
	0,59	25,8		1,70	5,06			
	0,81	14,1		1,47	7,78			
	0,77	13,5		8,30	0,22			
	2,28	1,86		8,08	0,24			

В безразмерных переменных

$$\vartheta = (T - T_{s*}) \cdot E / RT_{s*}, \quad \tau = t/t_{ад}, \quad \xi = x / \sqrt{\kappa t_{ад}}$$

где $t_{ад} = (\rho c RT_{s*}^2) / (EQk_0 \exp(-E/RT_{s*}))$, а температура T_{s*} подлежит в дальнейшем определению, задача (1) — (4) запишется в виде

$$\xi > 0: \frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \xi^2} + \exp(\vartheta / (1 + \beta \vartheta)), \quad (5)$$

$$\xi = 0: -\frac{\partial \vartheta}{\partial \xi} = \sigma_0, \quad (6)$$

$$\xi = \infty: \frac{\partial \vartheta}{\partial \xi} = 0, \quad (7)$$

$$\tau = C: \vartheta(\xi, 0) = -\vartheta_{\infty} = \text{const}, \quad (8)$$

где $\beta = \frac{RT_{s*}}{E}$, $\sigma_0 = \frac{q_0}{\lambda} \frac{\sqrt{\kappa t_{ад}}}{(RT_{s*}^2/E)}$, $\vartheta_{\infty} = \frac{E}{RT_{s*}^2} (T_{s*} - T_0)$

— параметры задачи.

Определим масштабную температуру соотношением

$$\sigma_0 = 1, \quad (9)$$

Физический смысл которого заключается в том, что при этой температуре сравниваются плотности тепловых потоков от внешнего источника с плотностью теплового потока в топливо из зоны химической реакции. Температура, найденная из равенства (9), имеет смысл температуры зажигания и зависит от λ , кинетических характеристик E и Qk_0 и плотности теплового потока от внешнего источника q_0 .

При использовании (9) и $\beta = 0$ задача содержит единственный параметр ϑ_{∞} . Таким образом, решение (5), (9), (7), (8) следует искать в виде $\vartheta = \hat{\vartheta}(\xi, \tau, \vartheta_{\infty})$.

Эта задача решалась на ЭВМ для $10 \leq \vartheta_{\infty} \leq 20$ и аппроксимировалась системой разностных уравнений первого порядка точности по времени и второго — по пространству. Значения функции теплового выделения задавались с предыдущего временного слоя. Полученная система линейных уравнений решалась методом прогонки. Расчет велся на переменной по пространству сетке так, что расстояние между узлами было пропорционально номеру узла. Параметры сетки выбирались таким об-

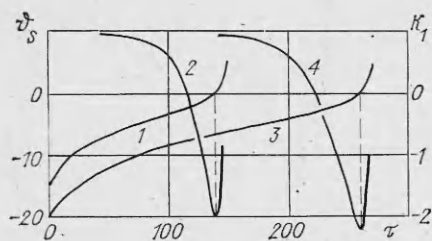


Рис. 1. Зависимости $\vartheta_s(\tau)$ (1, 3) и $K_1(\tau)$ (2, 4) при $\vartheta_n = 15$ (1, 2) и 20 (3, 4).

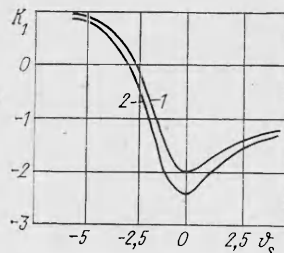


Рис. 2. Зависимость $\bar{K}_1(\vartheta_s)$ при $\vartheta_n = 15$ (1) и 20 (2).

разом, что во все рассматриваемые моменты времени в реакционном слое вещества находилось 10—15 узлов сетки.

В процессе расчета определялось соотношение между членами уравнения (5) в реакционной зоне — на расстоянии трех узлов от поверхности. На печать выводились отношения $K_1(\tau) = \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \xi^2} \right) / \left(\frac{\partial \vartheta_s}{\partial \tau} \right)$ и

$K_2(\tau) = \exp(\vartheta_s / (1 + \beta \vartheta_s)) / \left(\frac{\partial \vartheta_s}{\partial \tau} \right)$, сумма которых в любой момент времени $t > 0$ была равна единице, а также значение времени и ϑ_s .

На рис. 1 представлены зависимости $K_1(\tau)$. Видно, что при $\vartheta_s = 0$ наблюдается минимум $K_1(\tau)$. Ясно, что квазистационарное приближение (пренебрежение членом $\partial \vartheta / \partial \tau$ в (5)) в рассматриваемой задаче зажигания наиболее хорошо выполняется в окрестности точки минимума.

На рис. 2 представлены зависимости $\bar{K}_1(\vartheta_s)$ для приведенных на рис. 1 кривых. При $-1 \leq \vartheta_s \leq 1$ значения функции $K_1(\vartheta_s)$ отличаются от $(K_1(\vartheta_s))_{\min}$ не более чем на 25%. Пренебрежение первым членом в (5) в этих условиях обеспечивает определение функции тепловыделения у поверхности с точностью не хуже 30%.

Таким образом, определять параметры функции тепловыделения по зависимости температуры поверхности от времени в квазистационарном приближении реакционной зоны наиболее рационально в интервале температур $-1 \leq \vartheta_s \leq 1$.

Схема расчета параметров функции тепловыделения. Для решения обратной задачи зажигания (отыскание параметров функции тепловыделения) рассматривается задача

$$x > 0: \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \Phi(T), \quad (10)$$

$$x = 0: -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = q_0, \quad (11)$$

$$T(0, t) = T_s(t), \quad (12)$$

$$x = \infty: \frac{\partial T}{\partial x} = \vartheta_s, \quad (13)$$

$$t = 0: T(x, 0) = T_0 = \text{const.} \quad (14)$$

Необходимо по известным q_0 , $T_s(t)$, T_0 и виду функции $\Phi(T)$ найти ее параметры.

Как показано выше, при условии $-1 \leq \vartheta_s \leq 1$ вместо (10) в реакционной зоне вещества можно рассматривать уравнение

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \Phi(T) = 0 \quad (15)$$

с условиями (11), (12). Используя разложение $\Phi(T)$ по Франк-Каме-нецкому в точке $T_s(t)$, получим [12]

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \sqrt{q_0^2 + 2\lambda \frac{RT_s^2}{E} \Phi(T_s)}. \quad (16)$$

С другой стороны, в масштабе прогретого слоя можно рассматривать уравнение

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (17)$$

с условиями (12)–(14). Тогда поток тепла, отводимый в топливо, определяем из выражения

$$q_{\Sigma} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = \sqrt{\frac{\rho c \lambda}{\pi}} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{\Delta T_s(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau. \quad (18)$$

Сравнивая (16) и (18), находим связь

$$\sqrt{\frac{\rho c \lambda}{\pi}} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{\Delta T_s(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = \sqrt{q_0^2 + 2\lambda \frac{RT_s^2}{G} \Phi(T_s)}. \quad (19)$$

Заметим, что из условия (9) следует $q_0 = \sqrt{\lambda \frac{RT_{s*}^2}{E} \Phi(T_{s*})}$, поэтому из (19) получим, что значение $T_s = T_{s*}$ достигается в момент времени, когда

$$q_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\rho c \lambda}{\pi}} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{\Delta T_s(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = \sqrt{3} q_0. \quad (20)$$

Преобразовав (19) к виду

$$\ln \left[\frac{q_{\Sigma}^2 - q_0^2}{T_s^2} \right] = \ln \left[2\lambda \frac{R}{E} Qk_0 \right] - \frac{E}{RT_s}. \quad (21)$$

и распространяя его на некоторый интервал температуры в окрестности точки $1/T_{s*}$, получаем схему для определения параметров функции тепловыделения по зависимости $T_s(t)$.

Схема используется следующим образом. По известной зависимости $T_s(t)$ и соотношению (18) находится $q_{\Sigma}(t)$, а из уравнения (20) — T_{s*} . В координатах $\ln \left[\frac{q_{\Sigma}^2 - q_0^2}{T_s^2} \right]$, $1/T_s$ строится зависимость (21), к которой проводится касательная в точке с абсциссой $1/T_{s*}$. Наклон касательной определяет E , а отрезок, отсекаемый на оси координат, — значение Qk_0 функции $\Phi(T) = Qk_0 \exp(-E/RT)$. Практически процедура проведения касательной сводится к проведению прямой методом наименьших квадратов через несколько точек в интервале $-1 \lesssim \vartheta_s \lesssim 1$. Трудности, связанные с вычислением (18), обсуждаются в [7].

В работе [4] параметры функции тепловыделения находились по произвольно выбранному интервалу изменения температуры поверхности, что привело к зависимости найденных параметров от этого интервала. В [5] при обработке экспериментальных данных для вещества Н также не учитывалось существование рабочего интервала изменения температуры. Поэтому найденные в [5] параметры отличаются от полученных в настоящей работе.

Из формы кривой зависимости (21) следует, что сдвиг рабочего интервала в сторону высоких температур приводит к занижению E и Qk_0 , сдвиг в противоположную сторону — к завышению.

Результаты обработки теоретической кривой $T_s(t)$. Для проверки предложенной схемы расчета проведена обработка кривой $T_s(t)$, полученной при расчете зажигания вещества тепловым потоком постоянной плотности $q_0 = 1$ кал/(см²·с) при $E = 45$ ккал/моль и $Qk_0 = 4,2 \times 10^{21}$ кал/(см²·с).

На рис. 3 представлена зависимость $q_{\Sigma}(T_s)$, рассчитанная по соотношению (18) (см. [7]). Условие (9) в этом случае дает $T_{s*} = 235^\circ\text{C}$. На рис. 4 приведена зависимость (21) для рассматриваемой кривой $T_s(t)$

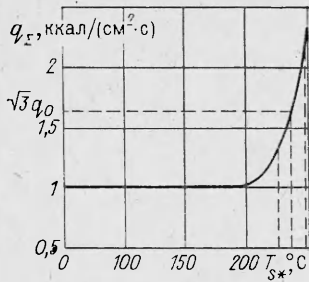


Рис. 3. Зависимость $q_z(T_s)$.

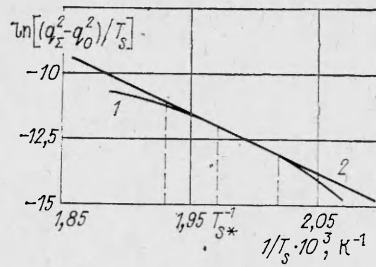


Рис. 4. Зависимость (21) для теоретической кривой $T_s(t)$ (1) и касательная к ней в точке с абсциссой $1/T_{s*}$ (2).

и касательная к ней в точке с абсциссой $1/T_{s*}$. Прямая 2 определяет следующие параметры функции тепловыделения аррениусовского типа: $E = 44$ ккал/моль, $Qk_0 = 1,5 \cdot 10^{21}$ кал/(см³·с). Эти значения хорошо согласуются с величинами, заложенными в расчет $T_s(t)$. Ошибка в определении E и Qk_0 при проведении прямой через среднюю точку, соответствующую T_{s*} , и одну из точек концов рабочего интервала дает $E =$

$$= 44 \pm 3 \text{ ккал/моль и } Qk_0 = \left(1,5 \pm 0,5\right) \cdot 10^{21} \text{ кал/(см}^3 \cdot \text{с)}.$$

Расчет кривой $T_s(t)$ по новым величинам E и Qk_0 с прежним значением $q_0 = 1$ кал/(см²·с) дал удовлетворительные результаты: время зажигания отличается от исходного менее чем на 8%.

Результаты обработки экспериментальных зависимостей. При анализе зависимостей $\lg(t_{\text{н}})$ от $\lg\langle q_0 \rangle$ получены следующие результаты:

$$\lg t_{\text{н}} = -1,58 \lg(\langle q_0 \rangle) + 0,99,$$

$$\lg t_{\text{н}} = -1,73 \lg(\langle q_0 \rangle) + 1,01,$$

$$\lg t_{\text{н}} = -1,67 \lg(\langle q_0 \rangle) + 0,89,$$

$$\lg t_{\text{н}} = -1,76 \lg(\langle q_0 \rangle) + 1,03$$

при $p = 1, 10, 16$ и 60 атм соответственно. Различия в параметрах кривых оказались в пределах разбросов экспериментальных данных. Дальнейшая обработка кривых велась без учета влияния давления, т. е. в рамках тепловой теории зажигания.

На рис. 5 представлены результаты обработки опытов с веществом Н. Каждый отрезок отвечает отрезку касательной к точке с абсциссой $1/T_{s*}$, а его величина — рабочему интервалу температур. Каждый из отрезков определяет E и Qk_0 . Значение энергии активации $33,5 \pm 1,5$ ккал/моль от опыта к опыту хорошо воспроизводится (см. рис. 5). Величина Qk_0 имеет значительный разброс от опыта к опыту. Крайние значения составляют $3,4 \cdot 10^{17}$ и $0,2 \cdot 10^{17}$ кал/(см³·с), т. е. отличаются в 17 раз. Такой разброс значительно превышает систематическую погрешность схемы расчета и связан, по всей видимости, с экспериментальными погрешностями.

Причина разброса может заключаться в том, что термopара располагается в точке, не полностью контролирующей процесс зажигания из-за незначительно перегретых участков поверхности топлива или нагревательного элемента. Однако на достаточно развитой стадии зажигания взаимодействие с соседними участ-

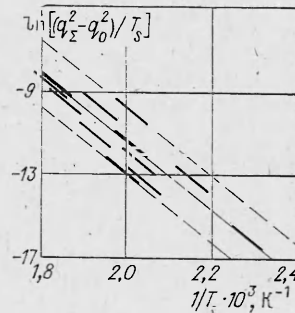


Рис. 5. Определение параметров функции тепловыделения вещества Н.

ками слабее, о чем свидетельствует хорошее воспроизведение от опыта к опыту величины энергии активации. Средние значения $E = 33,5$ ккал/моль и $Qk_0 = 9 \cdot 10^{16}$ кал/(см³·с) относятся к температурному интервалу 160–280°C.

Для НКЛ $E = 43 \pm 2$ ккал/моль. Величина Qk_0 имеет так же, как и в предыдущем случае, значительный разброс (от $6 \cdot 10^{19}$ до $4,3 \times 10^{21}$ кал/(см³·с)). Средние значения $E = 43$ ккал/моль и $Qk_0 = 2,1 \times 10^{21}$ кал/(см³·с) хорошо согласуются с известными из литературы. По данным разных источников, $E = 42 \div 50$ ккал/моль, а $Qk_0 \approx 4,2 \times 10^{21}$ кал/(г·с) [17–20]:

Расчет времени зажигания по найденным параметрам. Для оценки точности предложенного метода расчета параметров E и Qk_0 проведено сравнение экспериментальных кривых $T_s(t)$ и рассчитанных по найденным значениям E и Qk_0 . Для расчета брались значения $\langle q_0 \rangle$ из таблицы. Ошибка в определении времени зажигания во всех случаях не превышала 10% для вещества Н и не более 20% для НКЛ.

Выводы. 1. Проведены опыты по зажиганию веществ Н и НКЛ и получению зависимостей $T_s(t)$ в широком интервале изменения плотностей зажигающих потоков и внешнего давления. Показано, что характеристики зажигания вещества Н при $p = 1 \div 65$ атм не зависят от давления.

2. Предложена и обоснована методика расчета параметров функции тепловыделения по зависимости $T_s(t)$ при зажигании конденсированного вещества потоком тепла постоянной плотности.

3. Продемонстрирована корректность методики расчета E и Qk_0 на примере применения методики к теоретической кривой как путем сравнения заложенных в расчет кривой параметров с полученными при обработке кривой $T_s(t)$ по предложенной методике, так и сопоставлением исходной кривой с восстановленной по найденным параметрам.

4. Определены величины E и Qk_0 для веществ Н и НКЛ в широком диапазоне температур. Они хорошо согласуются с известными из литературы. Проведено сравнение экспериментальных и рассчитанных по найденным значениям параметров зависимостей $T_s(t)$. Показано, что расчетные времена зажигания в этом случае хорошо согласуются с экспериментально определенными.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Гришин. Докл. АН СССР, 1972, 20, 1, 52.
2. А. М. Гришин, А. Я. Кузин. ФГВ, 1973, 9, 658.
3. А. М. Гришин. ИФЖ, 1973, 24, 3, 554.
4. А. М. Гришин, А. Я. Кузин, Г. Н. Исаков.— В кн.: Математическое моделирование аэротермохимических явлений. М.: Изд-во ВЦ АН СССР, 1974.
5. В. И. Земских, О. И. Лейпунский. Докл. АН СССР, 1981, 260, 3, 595.
6. V. I. Zemskikh, O. I. Leipunsky. VIII Int. Colloq. on Gasdynamics of Expl. and Reactive Syst. Book of Abstr., Minsk, 1981.
7. В. И. Земских. I Всесоюз. симп. по макрокинетике и химической газодинамике. Тез. докладов. Т. 1, ч. II. Черногородка, 1984.
8. А. Г. Мержанов, А. Э. Аверсон. Современное состояние тепловой теории зажигания. Препринт ОИХФ АН СССР. Черногородка, 1970.
9. И. Г. Асоевский, В. И. Земских, О. И. Лейпунский и др. Отчет ИХФ АН СССР № 75066377, 1981.
10. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1968, 178, 1, 131.
11. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1939, 9, 12, 1530.
12. А. А. Ковальский, В. Ф. Михеев, С. С. Хлевной. ФГВ, 1967, 3, 4, 527.
13. В. Ф. Михеев, С. С. Хлевной, А. А. Ковальский. ФГВ, 1968, 4, 1, 3.
14. В. Е. Зарко, С. С. Хлевной. ФГВ, 1968, 4, 2, 158.
15. В. Ф. Михеев. Канд. дис. ИХКиГ, Новосибирск, 1971.
16. В. Е. Зарко. Канд. дис. ИХКиГ, Новосибирск, 1971.
17. В. В. Александров и др. ФГВ, 1973, 9, 1, 75.
18. В. В. Александров, С. С. Хлевной. ПМТФ, 1970, 1, 158.
19. А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин, В. В. Барзыкин и др. ИФЖ, 1966, 10, 4, 482.
20. В. Ф. Михеев, С. С. Хлевной. ФГВ, 1970, 6, 2, 176.

Поступила в редакцию 5/VII 1985,
после доработки — 22/XI 1985