

УДК 536.46

ДИСКРЕТНАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ СМЕСИ

В. Г. Прокофьев

Томский государственный университет, 634050 Томск, pvg@ftf.tsu.ru
Томский научный центр СО РАН, 634021 Томск

Методом численного моделирования проведен анализ влияния размера элементарной ячейки на скорость горения донорно-акцепторной системы. Размер ячейки определяет фрагментацию волны горения. При проведении расчетов обнаружено, что с увеличением размера элементарной ячейки средняя скорость горения образца уменьшается. Найдены пределы горения ячеистой системы при внешнем теплоотводе с поверхности образца: увеличение размера элементарной ячейки способствует расширению пределов горения образца. Показана принципиальная возможность реализации синтеза в режиме химической печки для ячеистого формирования структуры реагирующей системы.

Ключевые слова: гетерогенная система, элементарная ячейка, безгазовое горение.

DOI 10.15372/FGV20200204

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое исследование формирования макроструктуры продуктов в волне гетерогенного горения безгазовых систем — важная составляющая проблемы целенаправленного синтеза материалов в режиме горения. Синтез в режиме горения неорганических материалов или СВС относится к гетерогенному типу протекания экзотермических реакций. Тем не менее большинство теоретических представлений о протекании высокотемпературного синтеза основано на гомогенном приближении. Аналитический обзор современных гетерогенных моделей горения СВС-систем приведен в [1], результаты моделирования были сопоставлены с известными экспериментальными данными. Двумерная модель горения гетерогенной системы топливо — инертный компонент, представленная в виде совокупности квадратных ячеек одного размера с равномерным и стохастическим распределением топлива по ячейкам, предложена в [2]. Скорость реакции описывалась ступенчатой зависимостью от температуры. Теплофизические параметры всех ячеек выбирались постоянными. Теплообмен между ячейками задавался по закону Ньютона, что предполагало наличие воздушного зазора на границах ячеек. Дальнейшее развитие модели для стохастической пространствен-

ной структуры проведено в [3], где исследовались концентрационный и тепловой пределы распространения волны горения. Отмечена существенная роль флуктуаций пространственного распределения реагентов на пределе распространения волны горения, и на основе перколяционной теории предложено объяснение поведения системы в критических условиях. Влияние размеров частиц-ячеек на переход горения от квазигомогенного к гетерогенному эстафетному режиму рассматривалось для системы топливо — инертный компонент в [4]. Экспериментальное исследование микроструктуры перехода из стационарного (квазигомогенного) в сцинтилляционный (эстафетный) режим горения с увеличением размера частиц шихты Ni—Al проведено в [5].

В сложных СВС-системах возможно одновременное протекание нескольких термически сопряженных реакций, отличающихся как кинетикой, так и тепловыми эффектами, — сильно- и слабоэкзотермические реакции. Реакции первого типа А. Г. Мержанов предложил называть донорными, а второго — акцепторными. Возможность и эффективность регулирования температуры синтеза с помощью термически сопряженных реакций для слоевой системы рассматривались в [6]. Способ формирования шихты реакционных компонентов в виде слоевой композиции, позволяющий синтезировать материал для низкоэкзотермической или эндотермической смеси, называют химической печкой. В настоящей работе предложена и числен-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00081).

но исследована двумерная дискретная модель горения безгазовой смеси, состоящей из реакционных ячеек двух типов: донорной и акцепторной.

МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ

Внутри ячейки предполагалось равномерное распределение реагирующих компонентов. В качестве аналога таких ячеек можно рассматривать частицы гранулированных смесей. Соотношение объемов донорных и акцепторных ячеек фиксировано и во всех вычислениях принималось равным 1 : 1, что связано с выбранным в модели пространственным распределением ячеек. Все ячейки имеют квадратную форму и один размер, который задает масштаб гетерогенности системы, являющийся одним из основных параметров задачи. На границах между ячейками задаются сопряженные граничные условия теплообмена. Скорость экзотермической реакции определяется аррениусовской зависимостью от температуры. Рассматриваются как регулярные системы, с равномерным распределением ячеек, так и нерегулярные, со случайным распределением элементов. Примем ряд допущений, позволяющих упростить математическую постановку задачи.

1. Химические превращения в ячейках не изменяют их объема и описываются одностадийными реакциями первого порядка. Гетерогенное взаимодействие на контактных границах между ячейками исключается.

2. Плотность, теплоемкость, теплопроводность донорной (акцепторной) смеси и продуктов ее горения равны.

3. Теплопередача в ячейках и между ячейками осуществляется теплопроводностью. Лучистый теплоперенос не учитывается.

Заметим, что предположение об отсутствии гетерогенного взаимодействия между ячейками разного сорта может быть реализовано на практике, например, посредством введения термически тонких инертных тугоплавких прослоек. Подобный прием использовался в [7] для синтеза боридов алюминия в пакете слоев с защитными прослойками.

Представление о регулярной и нерегулярной системах дает рис. 1. Характерной особенностью нерегулярной системы является образование кластеров из частиц одного сорта. На практике такая локальная концентрация частиц одного сорта маловероятна, так как в экс-

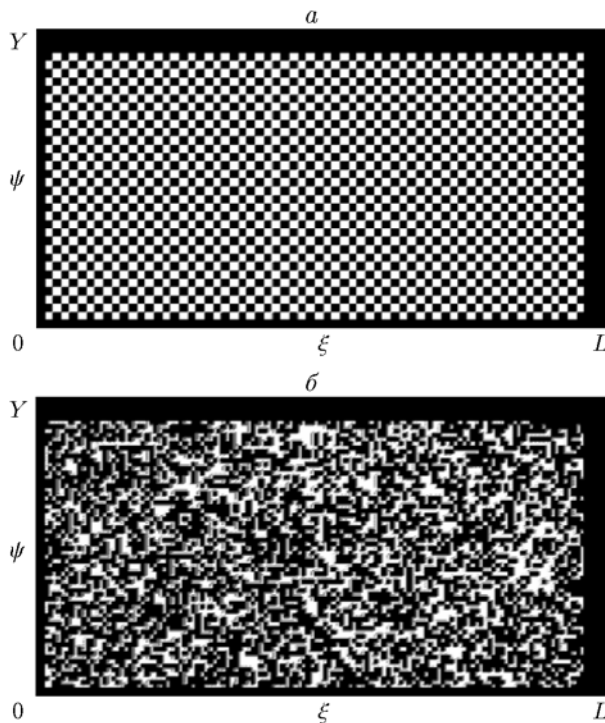


Рис. 1. Схема образца с регулярным (а) и нерегулярным (б) распределениями ячеек в объеме

периментах стараются добиваться равномерного перемешивания компонентов шихты.

Математическая модель горения донорно-акцепторной смеси включает в себя безразмерные уравнения теплопроводности и химической кинетики:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = S_{i,j} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\Lambda_{i,j} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) + S_{i,j} \frac{\partial}{\partial \psi} \left(\Lambda_{i,j} \frac{\partial \theta}{\partial \psi} \right) + \Omega_{i,j} W_{i,j}(\theta, \eta), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \Gamma_{i,j} W_{i,j}(\theta, \eta), \quad (2)$$

$$W_{i,j}(\theta, \eta) = \varphi(\eta) \exp \left(\frac{\sigma_{i,j} \theta}{1 + \text{Ar} \theta} \right). \quad (3)$$

Все ячейки имеют форму квадрата со стороной $d = \xi_i - \xi_{i-1}$ или $d = \psi_j - \psi_{j-1}$. Характерный размер ячейки d определяет масштаб гетерогенности системы. Взаимодействие реагентов донорной и акцепторной смесей происходит в соответствии с кинетическим законом реакции

первого порядка — $\varphi(\eta) = 1 - \eta$. Масштабные переменные определяются составом донорной ячейки. Параметры с подстрочным индексом i, j определяются в соответствии с типом ячейки следующим образом: $S_{i,j} = 1$, $\Lambda_{i,j} = 1$, $\Omega_{i,j} = 1$, $\Gamma_{i,j} = \gamma_d$, $\sigma_{i,j} = 1$ для донорных ячеек и $S_{i,j} = S_a$, $\Lambda_{i,j} = \Lambda_a$, $\Omega_{i,j} = \Omega_a$, $\Gamma_{i,j} = \gamma_a$, $\sigma_{i,j} = \sigma_a$ для акцепторных. Параметры состава акцепторных ячеек варьировались.

Приведенная система дополняется граничными условиями на внешних границах образца прямоугольной формы и начальными условиями:

$$\tau \leq \tau_{ign}: \quad \theta(0, \psi, \tau) = 0, \quad (4)$$

$$\tau > \tau_{ign}: \quad \frac{\partial \theta(0, \psi, \tau)}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial \theta(L, \psi, \tau)}{\partial \xi} = 0;$$

$$\frac{\partial \theta(\xi, 0, \tau)}{\partial \psi} - \text{Bi}[\theta(\xi, 0, \tau) - \theta_0] = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \theta(\xi, Y, \tau)}{\partial \psi} + \text{Bi}[\theta(\xi, Y, \tau) - \theta_0] = 0, \quad (6)$$

$$\theta(\xi, \psi, 0) = \theta_0, \quad \eta(\xi, \psi, 0) = 0, \quad (7)$$

где i и j — номера ячеек по осям ξ и ψ соответственно.

В математической постановке задачи (1)–(7) использовались следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\gamma_d = \frac{c_d R T_*^2}{Q_d E_d}, \quad \gamma_a = \frac{K_a(T_*)}{K_d(T_*)} \gamma_d, \quad \text{Ar} = \frac{R T_*}{E_d},$$

$$\theta = \frac{(T - T_*) E_d}{R T_*^2}, \quad \theta_0 = -\frac{1}{\gamma_d}, \quad \Lambda_a = \frac{\lambda_a}{\lambda_d},$$

$$S_a = \frac{c_d \rho_d}{c_a \rho_a}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad \psi = \frac{y}{x_*},$$

$$t_* = \frac{c_d R T_*^2}{Q_d E_d K_d(T_*)}, \quad x_* = \sqrt{\frac{\lambda_d t_*}{c_d \rho_d}},$$

$$\sigma_a = \frac{E_a}{E_d}, \quad \text{Bi} = \frac{\alpha x_*}{\lambda_d}, \quad \tau = \frac{t}{t_*},$$

$$\tau_{ign} = \frac{t_{ign}}{t_*}, \quad L = \frac{L_0}{x_*}, \quad Y = \frac{Y_0}{x_*},$$

$$d = \frac{d_0}{x_*}, \quad \Omega_a = \frac{Q_a K_a(T_*) c_d}{Q_d K_d(T_*) c_a}.$$

Здесь L_0, Y_0 — размеры образца; d_0 — размер ячейки; T — температура; $T_* = T_0 + Q_d/c_d$ — масштабная температура, в качестве которой принята адиабатическая температура горения донорных ячеек; T_0 — температура окружающей среды и начальная температура образца; η — глубина превращения; $c_d, c_a, \lambda_d, \lambda_a, \rho_d, \rho_a$ — удельные теплоемкости, коэффициенты теплопроводности, плотности донорной и акцепторной ячеек; Q_d, Q_a — тепловые эффекты реакции; t — время; x, y — пространственные координаты; $K_d(T), K_a(T)$ — константы скорости реакции; E_d, E_a — энергии активации; R — универсальная постоянная; α — коэффициент теплоотдачи от поверхности образца в окружающую среду; t_{ign} — время действия источника внешнего нагрева.

Для решения уравнения (1) с краевыми условиями (4)–(7) использовалась экономичная схема сквозного счета без явного выделения поверхности раздела фаз с распределенными коэффициентами теплопроводности и теплоемкости. Обоснование применимости схемы для решения многомерного квазилинейного уравнения теплопроводности с неограниченным числом фаз дано в [8]. Численное решение уравнения (1) получено методом покоординатного расщепления с использованием неявной схемы. Для аппроксимации тепловых потоков использовались центральные разности, а для расчета температурного поля по участкам границ между ячейками — эффективные значения теплофизических параметров: $(S_{i,j})_{eff} = (1 + S_a)/2$, $(\Lambda_{i,j})_{eff} = (1 + \Lambda_a)/2$, $(\Omega_{i,j})_{eff} = (1 + \Omega_a)/2$. Расчеты выполнены на равномерной сетке с шагом 0.25 по времени и 0.5 по пространству. Аппроксимационная сходимость проверялась сгущением узлов расчетной сетки. Аналогичный метод расчета применялся при исследовании безгазового горения многослойной композиции [9]. Погрешность вычисления времени полного горения образца размеров $L \times Y = 512 \times 128$ с наименьшим размером ячейки $d = 4$, что соответствует наибольшему количеству элементов системы, не превышала 0.6 %. Время контакта образца с накаливаемой поверхностью во всех расчетах принималось равным $\tau_{ign} = 500$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Одной из целей численного решения уравнений (1)–(7) являлось определение средней скорости горения системы в адиабатических условиях при $Bi = 0$ в зависимости от масштаба гетерогенности d (рис. 2). Скорость горения определяли как отношение линейного размера системы L к времени полного выгорания всех ячеек в объеме. Масштаб гетерогенности d может существенно влиять на скорость горения системы (кривая 2 на рис. 2). Относительные теплофизические и формально-кинетические параметры акцепторной смеси для этой кривой выбраны базовыми для дальнейших расчетов. При малом размере ячейки $d = 4$ фронт горения однородный, пульсации температуры незначительны. Горение систем с крупными ячейками сопровождается сильными пульсациями температуры вдоль линии фронта (рис. 3), что приводит к снижению скорости распространения волны горения с увеличением масштаба гетерогенности на 30 %. С ростом масштаба гетерогенности максимальная температура горения донорной ячейки растет с $\theta_{\max} = 0.15$ при $d = 4$ до $\theta_{\max} = 1.28$ при $d = 32$. Объяснение этого эффекта связано с существенным различием теплопроводя-

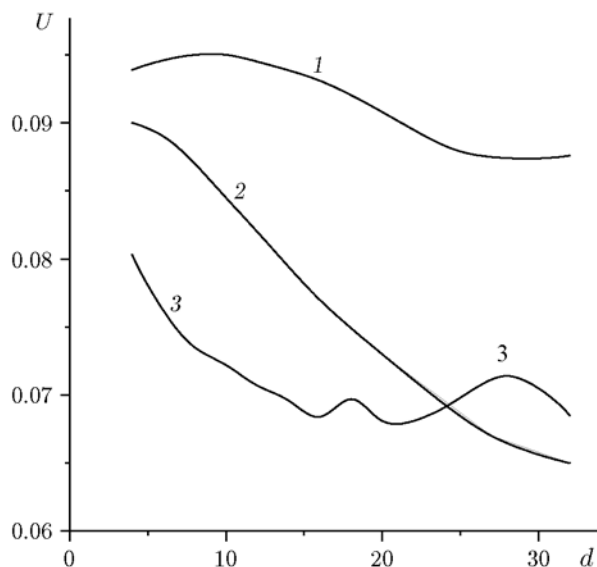


Рис. 2. Зависимость скорости горения от масштаба гетерогенности для регулярной (1, 2) и нерегулярной (3) систем:

1 — $\sigma_a = 0.5$, $\Lambda_a = 0.8$, $S_a = 0.6$, $\Omega_a = 0.68$, $\theta_0 = -6$, $Ar = 0.1$, $L = 512$, $Y = 128$; 2, 3 — $\sigma_a = 0.92$, $\Lambda_a = 0.46$, $S_a = 0.6$, $\Omega_a = 0.68$, $\theta_0 = -6$, $Ar = 0.1$, $L = 512$, $Y = 128$

щих свойств акцепторных и донорных ячеек. В классической теории безгазового горения гомогенных систем [10] скорость горения в стационарном режиме, как правило, выше средней скорости горения в нестационарных режимах. Возможное (гипотетически) изменение свойств акцепторных ячеек по отношению к базовому составу донорных смесей меняет характер зависимости $U(d)$ (кривая 1 на рис. 2). Уменьшение энергии активации ($\sigma_a = 0.5$) и увеличение коэффициента теплопроводности ($\Lambda_a = 0.46$) приводят к выравниванию собственных скоростей горения акцепторной и донорной смесей и нивелируют влияние размера ячейки на скорость горения гетерогенной системы.

В условиях реального эксперимента горение системы сопровождается теплообменом с окружающей средой, и чем меньше толщина образца Y , тем раньше наступает тепловой порог распространения волны горения. Включение внешнего теплоотвода позволяет рассчитать критический уровень теплопотерь по параметру Bi в зависимости от размера ячейки. Погасанию соответствует вариант расчета, при котором ни одна из ячеек, граничащих с поверхностью $\xi = L$, не вступает в реакцию (рис. 4, б). Размер ячеек при значениях параметров, соответствующих кривой 2 на рис. 2, слабо влияет на критический уровень внешних теплопотерь: $Bi_* = 0.25$ при $d = 4$ и $Bi_* = 0.31$ при $d = 16$. Более крупные частицы акцепторной смеси с относительно низкой теплопроводностью экранируют внутренние частицы донорной смеси от теплоотводящих поверхностей $\psi = 0$ и $\psi = Y$, что позволяет частицам-донорам прореагировать.

В [11] показано, что введение в безгазовый состав цилиндрического элемента с высокой теплопроводностью позволяет увеличить скорость горения теплосопряженной системы. В рамках задачи (1)–(7) выполнена серия расчетов $U(d)$ с акцепторными ячейками, изготовленными из инертного материала с высокими теплопроводящими свойствами: $\Omega_a = 0$, $\Lambda_a = 30$, $S_a = 1$, $\theta_0 = -5.5$, $Bi = 0$. В этом случае скорость горения системы растет на 18 % с увеличением масштаба гетерогенности в интервале $4 < d < 32$. Возможное объяснение этого эффекта связано с уменьшением площади поверхности межфазных границ с увеличением размера ячеек. Однако скорость горения однородного образца топлива без включения инертных теплопроводящих частиц все-таки примерно в два

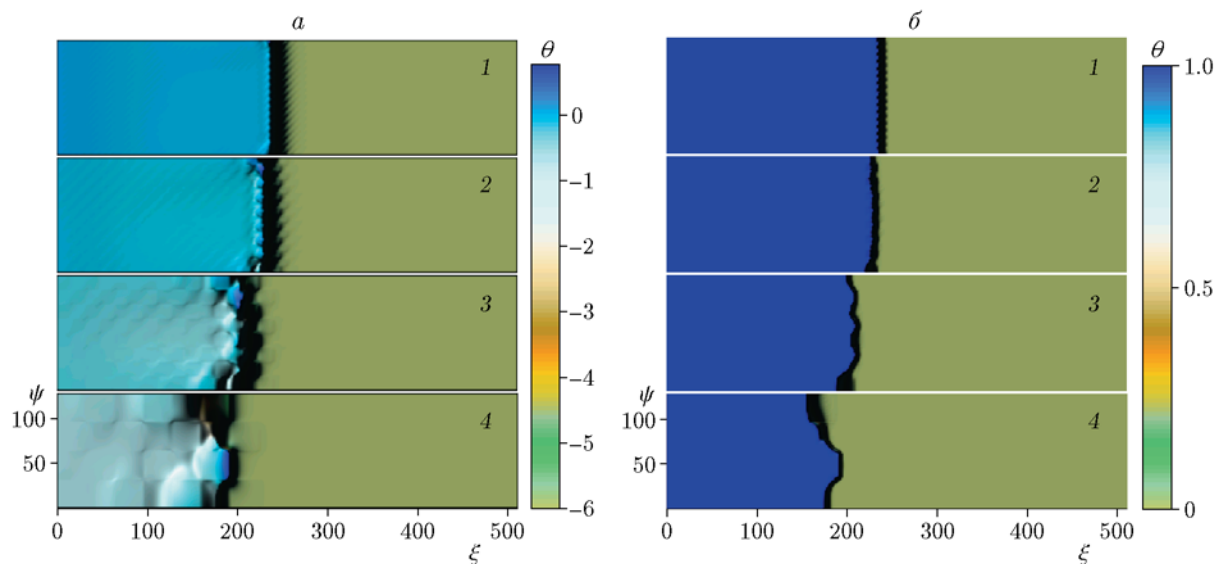


Рис. 3. Тепловая и концентрационная структуры фронта волны горения ($\tau = 2700$) в зависимости от масштаба гетерогенности (регулярная система):

$\sigma_a = 0.92$, $\Lambda_a = 0.46$, $S_a = 0.6$, $\Omega_a = 0.68$, $\theta_0 = -6$, $\text{Ar} = 0.1$, $L = 512$, $Y = 128$; 1 — $d = 4$, 2 — $d = 8$, 3 — $d = 16$, 4 — $d = 32$

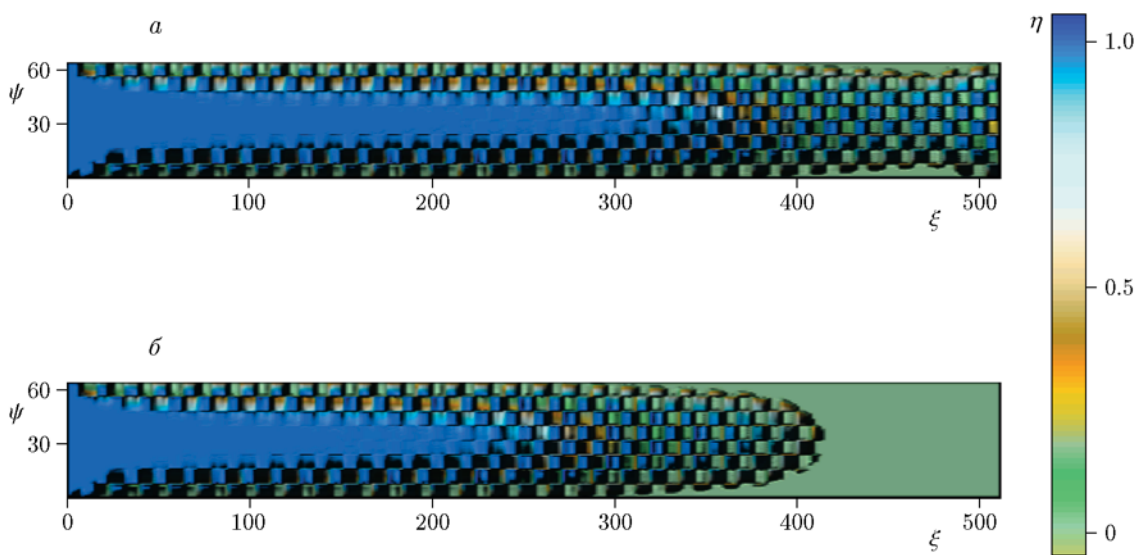


Рис. 4. Глубина реагирования ячеек вблизи критических условий горения:

$\sigma_a = 0.92$, $\Lambda_a = 0.46$, $S_a = 0.6$, $\Omega_a = 0.68$, $\theta_0 = -6$, $\text{Ar} = 0.1$, $L = 512$, $Y = 64$, $d = 8$; а — $\text{Bi} = 0.3$, б — $\text{Bi} = 0.32$

раза выше, что объясняется выбранным в исходной постановке задачи высоким (50 %) содержанием инертных акцепторных ячеек.

Для задания случайного распределения частиц по объему использовалась процедура Random в компиляторе Delphi7. Для каждого набора параметров генерировалось 20 упаковок со случайным распределением акцепторных и донорных ячеек частиц базового состава

по объему и рассчитывалась средняя по числу поколений скорость горения (кривая 3 на рис. 2). При случайном распределении ячеек возможно образование кластеров из слабо реагирующих акцепторных ячеек, перекрывающих образец на всю его ширину Y в случае достаточно крупных ячеек. При такой генерации ячеек резко падает скорость горения при прохождении волны горения через кластер. Ско-

рость горения упорядоченной системы выше, чем у системы со случайным расположением элементов в области малых значений масштаба гетерогенности $d \leq 20$ (см. рис. 2). При горении системы с крупными ячейками $d > 20$ влияние флуктуаций пространственного распределения параметров донорной и акцепторной смесей усиливается, что приводит к появлению максимумов и минимумов на кривой $U(d)$. Тем не менее размер ячейки становится сопоставимым с шириной образца, и рассчитываемые значения скорости горения регулярной и нерегулярной систем будут близки. Отметим, что в [2] средняя скорость горения регулярной системы с включением инертных частиц вдали от концентрационного предела горения в два и более раза выше, чем у упорядоченной (случайной) системы. В [12] численное моделирование горения смесевое твердого топлива на основе перхлората аммония показало, что при случайной пространственной ориентации частиц окислителя скорость горения образца примерно на 20 % ниже, чем у образца с регулярно-ориентированной упаковкой частиц.

ВЫВОДЫ

В результате численного моделирования безгазового горения СВС-систем с ячеистой структурой установлена зависимость средней скорости горения от размера элементарной ячейки. Характер зависимости определяется соотношением теплофизических и формально-кинетических характеристик донорной и акцепторной смесей. Скорость горения системы со случайным распределением ячеек ниже, чем у структурно упорядоченной системы при одном и том же соотношении компонентов системы. Тепловой предел распространения волны горения слабо зависит от размера ячеек: область устойчивого горения в условиях внешнего теплоотвода расширяется с увеличением размера ячеек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Экспериментальная проверка дискретных моделей горения микрогетерогенных составов, образующих конденсированные продукты сгорания (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 1. — С. 66–76.
2. Гринчук П. С., Рабинович О. С. Перколяционный фазовый переход при горении гетерогенных смесей // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 4. — С. 41–53.
3. Гринчук П. С. Горение гетерогенных систем со стохастической пространственной структурой вблизи пределов распространения // Инж.-физ. журн. — 2013. — Т. 86, № 4. — С. 819–831.
4. Krishenik P. M., Rogachev S. A., Shkadinsky K. G. Unsteady transformations in thin two-component films: a model taking into account random particle size distribution // Int. J. SHS. — 2012. — V. 21, N 2. — P. 75–82.
5. Pauls J. M., Shuck C. E., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Micro-heterogeneous regimes for gasless combustion of composite materials // Combust. Sci. Technol. — 2010. — V. 182, N 8. — P. 1009–1028.
6. Мержанов А. Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. — 2010. — Т. 434, № 4. — С. 489–492.
7. Ксандопуло Г. И., Байдельдинова А. Н. Горение в системе сопряженных слоев и высокотемпературный синтез материалов // Журн. прикл. химии. — 2004. — Т. 77, вып. 3. — С. 370–374.
8. Самарский А. А., Моисеенко Б. Д. Экономичная схема сквозного счета для многомерной задачи Стефана // Журн. вычислит. математики и мат. физики. — 1965. — Т. 5, № 5. — С. 816–827.
9. Прокофьев В. Г., Смоляков В. К. Безгазовое горение системы термически сопряженных слоев // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 1. — С. 70–75.
10. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн горения в гомогенных средах. — Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1992.
11. Прокофьев В. Г., Писклов А. В., Смоляков В. К. Влияние теплопроводящего элемента на безгазовое горение образцов цилиндрической формы в неадиабатических условиях // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 1. — С. 66–71.
12. Plaud M., Gallier S., Morel M. Simulations of heterogeneous propellant combustion: Effect of particle orientation and shape // Proc. Combust. Inst. — 2015. — V. 35. — P. 2447–2454.

Поступила в редакцию 21.01.2019.
После доработки 29.04.2019.
Принята к публикации 29.05.2019.