

УДК 536.46

ТЕПЛОВАЯ ТЕОРИЯ ЗАЖИГАНИЯ РЕАГИРУЮЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Любченко И. С., Марченко Г. Н.

В рамках единого асимптотического метода рассмотрены процессы твердофазного зажигания реагирующих конденсированных веществ, протекающие в отсутствие массовой диффузии, обусловленной градиентами концентрации или температуры. Сформулирован аналитический критерий зажигания вещества и обоснован универсальный способ линеаризации, позволяющий статистически выражать экспериментальные результаты в виде прямолинейной зависимости в специальной системе координат. Детально обсужден вопрос об области существования невырожденных режимов зажигания. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие достоверность тепловой теории зажигания.

Библиография — 97 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	216
II. Асимптотический аспект тепловой теории зажигания и влияние механизма нагрева на основные закономерности процесса воспламенения	218
III. Зажигание непрозрачных конденсированных систем при импульсном подводе тепла, при наличии теплопотерь и при несимметричном нагреве	232
IV. Зажигание непрозрачных веществ при симметричном нагреве, при наличии гетерогенных реакций и химической многостадийности	236

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов зажигания реагирующих конденсированных веществ за последние десятилетия получило широкое развитие во всем мире в связи с их практической важностью. Развитие теории зажигания берет свое начало с классических работ по теории теплового взрыва [1—3], обобщенных в монографии [4]. Впервые простейшая модель поверхностного воспламенения конденсированного вещества исследована в работах [5—8], где с помощью численного интегрирования на ЭВМ решались нестационарные задачи нагрева поверхности вещества с протеканием экзотермической реакции в твердой фазе при наличии аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры.

Принятая в этих работах нестационарная тепловая модель зажигания явилась основой дальнейших теоретических и экспериментальных исследований, обзор которых представлен в работах [9, 10] и в появившейся недавно монографии [11]. За прошедшее время было проведено большое количество исследований и разработан новый асимптотический метод в теории зажигания, что способствовало дальнейшему развитию тепловой теории и ее экспериментальному обоснованию. Поэтому возникла необходимость провести некоторое обобщение теоретических основ тепловой теории зажигания с единых асимптотических представлений. Современный асимптотический аппарат, как один из мощных аналитических приемов решения краевых задач для дифференциальных уравнений в частных и полных производных, наиболее полно описан в монографиях [12—16]. При решении такого типа задач математической физики, к которому относятся задачи тепловой теории зажигания, асимптотический метод является обоснованным и удобным инструментом исследования, поскольку численные значения энергии активации E

и теплового эффекта Q для химических реакций воспламенения и горения известных веществ достаточно велики.

Для решения таких задач широко применяют приближенные методы, которые можно разделить на четыре группы: 1) метод критического условия [17—21], 2) метод разбиения на стадии [22—25], 3) метод последовательных приближений [26, 27], 4) метод интегральных соотношений [28]. Все указанные приближенные методы основаны на упрощающих физических и математических допущениях о ходе процесса, а не на строгом аналитическом решении нелинейных задач тепловой теории зажигания. В то же время следует заметить, что в основе всех приближенных методов лежит одна общая идея о протекании процесса воспламенения в две стадии: инертного прогрева вещества и прогрессирующего химического разогрева, завершающегося «взрывом температуры» на поверхности в момент зажигания. Такие режимы зажигания получили название невырожденных [10], в отличие от вырожденных режимов, при которых процесс зажигания нельзя разбить на стадии прогрева и саморазогрева. Совершенно очевидно, что вырожденные режимы воспламенения могут приводить либо к «ожогу» вещества — при больших тепловых потоках от внешнего источника, либо к возникновению переходных режимов, промежуточных между зажиганием и самовоспламенением — при весьма малых тепловых потоках.

На вопрос об области существования невырожденных режимов зажигания ни одна из указанных выше работ, выполненных с использованием приближенных методов, ответа не дает. Кроме того, до настоящего времени отсутствует единое определение критерия зажигания. Поскольку экспериментальное определение и расчет времени задержки зажигания зависят от выбора критерия зажигания, то произвольность этого выбора естественно влияет и на выводы о согласии теории с экспериментом. Экспериментально момент зажигания определяют путем измерения либо температуры на поверхности вещества, либо интенсивности излучения, либо давления в системе, а также посредством регистрации поведения образца после прекращения внешнего теплового воздействия. Надежное зажигание наступает тогда, когда суммарное количество тепла, выделенного в химических реакциях, превышает его потери. Обычно принимают, что зажигания не происходит, если не устанавливается стационарный режим горения после импульсного снятия внешнего теплового воздействия [3]. Однако как показано в [10], расчет импульсных режимов зажигания с использованием этого критерия не является строго обоснованным приемом, так как этот критерий получен при решении частной задачи несимметричного зажигания тонкой пластины реагирующего вещества.

Следует также отметить, что в настоящее время недостаточно разработан принцип лицейного универсализма, позволяющий в рамках принятой модели зажигания статистически «укладывать» экспериментальные результаты на прямую линию в специальной системе координат и при необходимости решать обратную задачу определения термокинети-ческих констант.

Прежде чем перейти к изложению асимптотико-тепловой теории зажигания, отметим, что в литературе [9] имеются три основные группы моделей воспламенения, различающиеся представлением о месте протекания ведущих химических реакций: 1) модели газофазного воспламенения, 2) модели гетерогенного воспламенения, 3) модели твердофазного воспламенения.

В первой группе моделей предполагается, что воспламенение происходит в результате химической реакции между газообразным окислителем и парами горючего. Такая реакция представляет собой самоподдерживающийся тепловой источник. Обзор работ, в которых изучалась газофазная модель зажигания твердых ракетных топлив, приведен в [9, 29]. Метод расчета времени задержки зажигания для случая, когда время прогрева вещества превышает время возбуждения химической реакции в газовой фазе, описан в [30, 31].

В модели гетерогенного зажигания определяющей считается реакция на поверхности раздела фаз между топливом, находящимся в твердой фазе, и газообразным окислителем. При анализе процесса гетерогенного зажигания необходимо учитывать диффузионные и гидродинамические явления. Однако в частном случае, когда скорость процесса определяется кинетикой гетерогенной реакции, возможен чисто тепловой подход [22, 23, 32—37].

В основе твердофазной (или тепловой) теории зажигания лежит наиболее простая в физическом отношении модель явления, в которой учитываются лишь процессы выделения и распространения тепла в веществе и не рассматриваются диффузионные факторы и возможные фазовые превращения. Характерные особенности этой модели сформулированы в [9, 10], в настоящее время она широко используется при анализе процессов зажигания нелетучих и труднолетучих систем.

В настоящем обзоре анализируются лишь твердофазные модели зажигания при различных условиях инициирования.

II. АСИМПТОТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ТЕПЛОВОЙ ТЕОРИИ ЗАЖИГАНИЯ И ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА НАГРЕВА НА ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Как известно [38—40], безразмерные числовые параметры $\epsilon = RT_0/E$, $\gamma = cRT_0^2/QE$, где T_0 — начальная температура вещества, c — теплоемкость, R — универсальная газовая постоянная, входят в математическое описание тепловой модели зажигания, причем при $\epsilon = 0$ химические источники тепла, вследствие аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры, вырождаются, а при $\gamma = 0$ отсутствует выгорание вещества за период задержки зажигания, что соответствует протеканию реакции нулевого порядка.

Естественным элементом асимптотического анализа задач тепловой теории зажигания является построение нестационарного пространственно-временного температурного поля в веществе при $\epsilon \rightarrow 0$ ($\epsilon \neq 0$). Для этого применяют составное асимптотическое разложение, обеспечивающее равномерное приближение к точному решению задач зажигания как в пограничном слое, так и вне его. Поскольку здесь анализируются нелинейные уравнения параболического типа с экспоненциальным источником, то в случаях, когда наибольшая температура достигается на поверхности вещества, имеет место «взрыв температуры» на поверхности в момент зажигания t_* , т. е. существует лишь локальное решение краевых задач в области $0 < t < t_*$. При этом для конкретной тепловой модели зажигания однозначно вычисляется соотношение между скоростями поступления тепла от внешнего источника энергии и от химических реакций в момент зажигания. Это соотношение, которое может быть принято за критерий зажигания, как правило, легко трансформируется в специальной системе координат в линейное уравнение и может служить для вычисления термокинетических констант реакции из экспериментальных данных. Следует заметить, что в отличие от критерия зажигания, предполагающего равенство скоростей поступления тепла от реакции и от внешнего источника энергии в момент зажигания [10, 18, 19, 26, 41], асимптотический критерий в принципе такого равенства не предусматривает. Другие критерии, принятые в работах [28, 42—47], не являются достаточно обоснованными, поскольку они не являются результатом строгого анализа соответствующих краевых задач тепловой теории зажигания. Они применимы только в ограниченной области условий инициирования горения.

Из асимптотического анализа, наряду с критерием зажигания, вытекают два определенных неравенства, выполнение которых определяет область существования асимптотики, или, другими словами, область существования невырожденных режимов зажигания. Этот вопрос ранее в литературе не обсуждался, хотя информация об области существования невырожденных режимов зажигания крайне необходима эксперимента-

торам для правильной постановки эксперимента, выбора исходных параметров и соответствующей регистрирующей аппаратуры. Аналитический аппарат метода составных асимптотических разложений существует в дифференциальном [40] и интегральном [48] вариантах. Ниже на примерах решения конкретных задач тепловой теории зажигания рассмотрено влияние механизма нагрева вещества на основные закономерности процесса воспламенения и приведены простые расчетные формулы для вычисления характеристик зажигания.

1. Динамические режимы зажигания непрозрачного конденсированного вещества

В случае полубесконечной твердой пластины и одномерного теплового потока математическая постановка задачи зажигания имеет вид [49]:

$$\left. \begin{aligned} T_t &= \kappa T_{xx} + Qk_0 c^{-1} (1 - \eta) \exp[-E/RT], \\ \eta_t &= k_0 (1 - \eta) \exp[-E/RT] \\ t=0: T &= T_0, \eta = 0; x = \infty: T = T_0 \\ x=0: -\lambda T_x &= q(t); q > 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь T — текущая температура вещества, t — время, x — пространственная координата, η — глубина превращения, q — плотность теплового потока от внешнего источника, ρ , λ и κ — соответственно плотность, коэффициенты теплопроводности и температуропроводности вещества; k_0 — предэкспоненциальный множитель. Остальные обозначения указаны выше.

Асимптотическое исследование общей задачи (1), (2) проведено в [48, 49]. Основные характеристики зажигания для частного случая $q = At^n$, $A > 0$, $n > -0,5$ вычисляются по формулам [50]:

$$\begin{aligned} t_* &= \left[\left(\frac{\lambda T_0}{A} \right)^2 \frac{u_*}{\kappa} \right]^{\frac{1}{2n+1}}, \quad T_* = T_0 \theta_*, \quad T_3 = T_* \left(1 + \frac{\theta_*}{2} \varepsilon \ln(1/\varepsilon) \right), \\ Q_* &= \frac{A t_*^{n+1}}{n+1}, \quad \eta_* = 1,48 \gamma \varepsilon^{-1/2} \theta_* \left(\frac{d\theta_*}{du_*} \right)^{-1/2} \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь безразмерное время задержки зажигания u_* определяется из трансцендентного уравнения

$$A = \left[\frac{\kappa}{u_* (\lambda T_0)^2} \right]^n \cdot \left[1,5385 \varepsilon^{1/2} Q_0 k_0 \lambda T_0 \theta_* \left(\frac{d\theta_*}{du_*} \right)^{-1/2} \exp \left(-\frac{1}{\varepsilon \theta_*} \right) \right]^{n+1/2} \quad (4)$$

а $\theta_* = \theta_*(u_*)$ вычисляются по формулам:

$$\theta_* = 1 + \frac{u_*^{1/2}}{\delta_n}, \quad \delta_n = \frac{\Gamma(1,5+n)}{\Gamma(1+n)} \quad (5)$$

В формулах (3): T_* — масштабная температура, T_3 — температура зажигания, Q_* — минимальная энергия, необходимая для зажигания, η_* — глубина выгорания за период задержки зажигания. В формулах (5) используется табулированная гамма-функция Эйлера $\Gamma(z)$. Уравнение (4) представляет собой соотношение между скоростями поступления тепла от внешнего источника и от химических реакций в момент зажигания. Оно может быть записано в виде

$$A t_*^n = \sigma_n \left\{ \lambda \rho Q k_0 \frac{RT_*^2}{E} \exp \left(-\frac{E}{RT_*} \right) \right\}^{1/2} \quad (6)$$

где

$$\sigma_n = \theta_0^{1/4} [2,1757 \delta_n]^{1/2}, \quad \theta_0 = E(T_* - T_0)/RT_*^2$$

причем при $n=0$ (постоянный тепловой поток) выражение для σ_0 имеет вид $\sigma_0 = 1,39 \cdot \theta_0^{1/4}$, а с ростом параметра n функция σ_n возрастает, т. е.

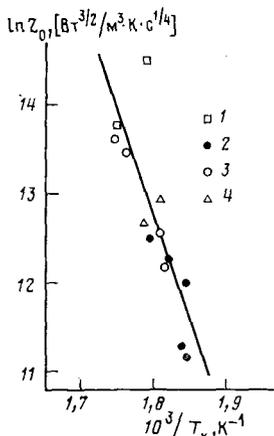


Рис. 1

Рис. 1. Определение термокинетических констант зажигания нитроцеллюлозы по экспериментальным данным [50]; сплошная линия — расчет по методу наименьших квадратов; экспериментальные точки получены для следующих значений n : 1 — 0,6; 2 — 1,0; 3 — 1,39; 4 — 2,8

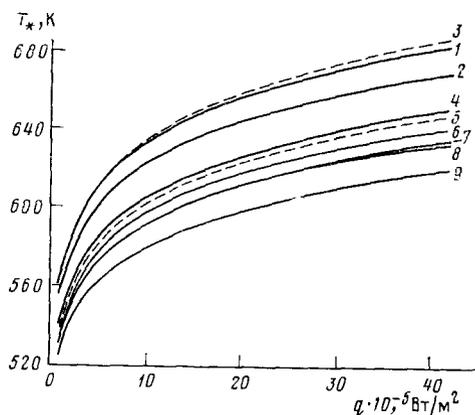


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости температуры зажигания нитроцеллюлозы от q , рассчитанные по данным: 1 — [18, 19, 55], 2 — [45], 3 — по уравнению (3), 4 — [7], 5 — по уравнению (3), 6 — [25], 7 — [46], 8 — [47], 9 — [10, 46]

$\sigma_n > \sigma_0 \approx 2,9 \div 3,1$. Выражение (6) может служить критерием зажигания. В то же время в [10, 18, 41, 51] величину σ_n полагают равной единице. Область существования невырожденных режимов зажигания определяется неравенствами [50, 52]

$$A^-(n, T_0) \leq A \leq A^+(n, T_0) \quad (7)$$

Уравнение (4) легко преобразуется к специальному виду

$$\ln Z_0 = \ln [2,1757 \rho Q k_0 x^{1/4} (R\lambda/E)^{1/2}] - \frac{E}{RT_*} \quad (8)$$

где Z_0 и масштабная температура T_* определяются из измеренных значений T_0 , A , n и t_* по формулам:

$$Z_0 = A^{3/2} T_*^{-1} t_*^{(6n-1)/4} \delta_n^{-1/2}, \quad T_* = T_0 + A t_*^{n+1/2} \cdot \delta_n^{-1} (c\rho\lambda)^{-1/2} \quad (9)$$

В координатах $\{\ln Z_0, 10^3/T_*\}$ уравнение (8) графически описывается прямой линией. Оно является универсальным для любых значений $\{A, n, T_0\}$ в области существования невырожденных режимов. Обработывая экспериментальные результаты методом наименьших квадратов в указанной системе координат, можно легко вычислить термокинетические константы E и Qk_0 . На рис. 1 представлены результаты эксперимента по зажиганию нитроцеллюлозы в динамических режимах на специальной световой установке, описанной в [50]. Методом наименьших квадратов получены значения

$$\ln Z_0 = 56,3458 - 24,25 \frac{10^3}{T_*}, \quad E = 201\,760 \text{ Дж/моль}, \quad Qk_0 = 2,4932 \cdot 10^{23} \text{ Вт/кг},$$

которые хорошо согласуются с величинами, приведенными в [10].

Для иллюстрации эффективности асимптотического метода расчета характеристик зажигания в табл. 1 сопоставлены результаты экспериментального [50] и рассчитанного по формулам (3) значений времени задержки зажигания нитроцеллюлозы при $T_0 = 300$ К. Совпадение этих значений t_* следует признать хорошим. В заключение заметим, что в работе [53] исследовано влияние относительной ошибки определения σ_n на точность оценки величины t_* и сделан вывод, что с ростом n это влияние ослабевает.

Основные характеристики зажигания нитроцеллюлозы переменным тепловым потоком

Эксперимент [50]		Расчет по формулам (3)–(6)				
$A \cdot 10^5$, Вт/м ² ·с ⁿ	t_*^0 , с	t_*^p , с	T_3 , К	Q_* , кДж/м ²	$\eta_* \cdot 10^4$	σ_n
$n=0,6$						
18,813	0,105	0,107	608,6	33,1529	1,8429	3,3894
41,146	0,0495	0,054	919,6	24,4484	1,9079	3,3902
$n=1,0$						
0,9218	1,442	1,453	571,5	97,2854	1,8470	3,6029
1,0685	1,310	1,321	572,8	93,2294	1,8557	3,6033
3,1257	0,640	0,662	582,8	68,4039	1,9209	3,6063
4,6509	0,500	0,512	586,6	60,9925	1,9457	3,6072
6,4526	0,410	0,415	589,7	55,4927	1,9664	3,6079
$n=1,39$						
4,7515	0,602	0,611	585,4	61,3179	2,1398	3,7900
9,8465	0,411	0,420	591,0	51,8317	2,1805	3,7913
50,28	0,179	0,181	603,9	35,5799	2,2749	3,7937
67,166	0,155	0,156	606,2	33,2798	2,2922	3,7940
$n=2,8$						
25,308	0,492	0,494	592,3	45,6457	2,8152	4,2986
61,731	0,372	0,379	596,4	40,5171	2,8531	4,2995

2. Зажигание непрозрачного вещества постоянным тепловым потоком ($n=0, A=q$)

Необходимость специального выделения этой задачи продиктована ее большим методическим значением, так как в этом случае можно сопоставить результаты, полученные различными авторами. Из выражений (3)–(6) при $n=0$ вытекают расчетные формулы для определения характеристик зажигания, а также критерий зажигания, заметно отличающийся от принятых в литературе. Это различие иллюстрируется данными о величине σ_0 , используемой в приближенных методах (табл. 2).

Такое многообразие полученных критериев зажигания связано с отсутствием строгого учета взрывного характера изменения температуры на поверхности вещества в момент зажигания. Только метод составных асимптотических разложений [50, 54] позволил получить обоснованное

Таблица 2

Сопоставление различных критериев воспламенения конденсированных веществ постоянным тепловым потоком

σ_0^2	Ссылки
$1,39^2 \cdot \theta_0^{1/2}$	[5, 4]
2	[43]
1	[18, 19, 28, 55]
17,64	[46]
$0,1 \cdot \pi \theta_0$	[7]
$0,5 \cdot \pi \theta_0$	[19]
$0,5 \cdot \pi^{1/2} \theta_0$	[47]
$\{[(1+0,2\theta_0^{-1})-2,67\theta_0^{-1} \lg \theta_0] + 1,0424\theta_0^{-0,845}\}^{-1}$	[24]*
$[2\theta_0^2 - 2\theta_0 + 1]/1,76(2\theta_0 - 1)$	[25]
$\exp\{\theta_0[(1,71 + 38\theta_0^{-2})^{1/2} - 1] - 3,13\}$	[10, 46]
$0,25 \cdot \pi [1 + \theta_0^{-1} \ln 2\theta_0]^{-2}$	[28]*
$0,25 \cdot \pi \theta_0^2 (1 + 0,5\theta_0)^{-1}$ (адиабатический метод)	[44]*
$0,137^2 \cdot \theta_0^{1/2}$	[21]*

* Соотношение получено нами по формуле (18) из работы [10].

Сопоставление результатов асимптотического и численного решения задачи зажигания постоянным тепловым потоком

$q \cdot 10^{-4}$, Вт/м ²	8,38	41,9	83,8	209,5	419
T_* , К [7]	542	582	601	628	650
t_* , с [7]	1,564	0,0852	0,0243	0,00463	0,00132
T_* , К [54]	539	578	597	623	645
t_* , с [54]	1,522	0,0828	0,0236	0,00449	0,00128

Примечание. Значения T_* и t_* получены в работе [7] путем численного интегрирования на ЭВМ, а в [54] с помощью асимптотического метода.

соотношение скоростей поступления тепла от реакции и от внешнего источника в момент зажигания, а также найти зависимость $\tau_* = (t_*/t_0) = 0,4065 \cdot \theta_0^{3/2}$, где t_0 — адиабатический период индукции теплового взрыва при температуре T_* .

Для иллюстрации влияния величины σ_0 на масштабную температуру T_* , вычисляемую на основе критерия зажигания (6) при $n=0$, на рис. 2 представлены полученные по данным разных авторов зависимости $T_*(q)$ при $T_0=303$ К для нитроцеллюлозы; необходимые для расчета теплофизические и кинетические константы взяты из [10]. Так как все авторы полагают $T_* = T_s$, то на рис. 2 приведена кривая температур зажигания T_s (кривая 3), вычисленная по формуле (3). Следует отметить, что кривая 5, полученная асимптотическим методом, весьма близка к кривой 4, полученной путем численного интегрирования на ЭВМ [7], а кривая 3 достаточно хорошо совпадает с кривой 1 [18, 19, 55]. В целом с ростом плотности теплового потока расхождение значений T_* , полученных разными авторами, увеличивается, достигая 10%. Сопоставление величин t_* и T_* , рассчитанных асимптотическим методом, с результатами численного решения задачи на ЭВМ [7] может быть сделано для нитроцеллюлозы при $T_0=303$ К на основании данных табл. 3. Оно указывает на хорошее количественное соответствие.

Проведем сопоставление результатов расчета времени задержки зажигания по асимптотическим формулам (3)—(5) и по формулам, полученным в [28, 56]. В работе [56] величину t_* вычисляли по интерполяционной формуле:

$$t_* = 0,699 \frac{\lambda \rho c}{q^2} (T_* - T_0)^2, \quad T_* = \frac{E}{2R} \left[D - \ln D + \frac{\ln D}{D} \right]^{-1},$$

$$D = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\lambda \rho Q k_0 E}{2Rq^2} \right) \quad (10)$$

В работе [28] пользовались формулой, полученной методом интегральных соотношений

$$t_* = \frac{c \rho \lambda (T_* - T_0)^2}{q^2} [1 + \theta_0^{-1} \ln(2\theta_0)]^2, \quad \theta_0 = \frac{E(T_* - T_0)}{RT_*^2} \quad (11)$$

применяя для определения T_* критерий зажигания (6) при $\sigma_0=1$.

В табл. 4 сопоставлены величины t_* для нитроцеллюлозы, вычисленные тремя указанными методами при различных значениях q и T_0 . Заметное различие в результатах указывает на недостаточную строгость приближенных методов [28, 56]. Область существования невырожденных режимов зажигания вещества при $q = \text{const}$ определяется формулой (7) при $n=0$. С помощью зависимостей, вытекающих из (9) при $n=0$

$$Z_0 = q^3 t_*^{-1/4} T_*^{-1} \delta_0^{1/2}, \quad T_* = T_0 + 2q [t_* (\pi \lambda \rho c)^{-1}]^{1/2}$$

уравнение (8) преобразуется к виду

$$\ln \left[\frac{(T_* - T_0)^{3/2}}{T_* t_*} \right] = 2 \ln [2,78 (\pi c)^{-1/2} \cdot (Qk_0)^{1/2} \cdot (R/E)^{1/4}] - \frac{E}{RT_*} \quad (12)$$

Время задержки зажигания нитроцеллюлозы постоянным тепловым потоком

$\lg t_*^0$, [с] при T_0 , К			Метод расчета	Ссылки
220	300	340		
$q = 10^4$ Вт/м ²				
1,9562	1,8475	1,5781	I	[54]
2,1558	1,8740	1,6892	II	[56]
2,4517	2,2065	2,0499	III	[28]
$q = 10^6$ Вт/м ²				
-2,0438	-2,1525	-2,4219	I	[54]
-1,5545	-1,7467	-1,8616	II	[56]
-1,2509	-1,4178	-1,5158	III	[28]

Примечание. I — расчет по асимптотическим формулам (3)–(5); II — расчет по интерполяционной формуле (10); III — расчет методом интегральных соотношений (формула (11)).

и может служить для определения термокинетических констант из экспериментальных данных. На рис. 3 представлены результаты опытов по зажиганию пороха «Н» [57], которые в координатах уравнения (12) укладываются на прямую. Пользуясь теплофизическими константами из [42], по уравнению (12) можно получить значения $E = 147,8$ кДж/моль, $Qk_0 = 4,97 \cdot 10^{20}$ Вт/кг.

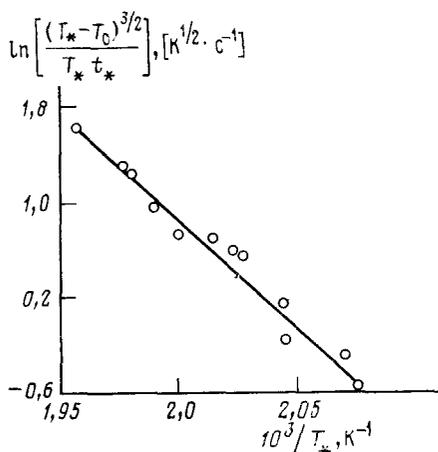


Рис. 3. Определение термокинетических констант пороха «Н» по экспериментальным данным [57]; сплошная линия — расчет по методу наименьших квадратов, точки — эксперимент

В заключение заметим, что асимптотический подход, развитый в [44], хотя и не позволяет установить области существования невырожденных режимов зажигания, определить величины σ_0 , T_x и η_* и получить универсальную прямую (12), тем не менее обеспечивает хорошее соответствие рассчитанных с его помощью основных характеристик зажигания вещества постоянным тепловым потоком с результатами, полученными численным интегрированием на ЭВМ. Это свидетельствует о пользе применения асимптотического анализа при исследовании процесса воспламенения.

3. Зажигание непрозрачных конденсированных веществ при конвективном механизме нагрева

Рассмотрим простейшую задачу о зажигании вещества потоком горячего газа, имеющего постоянную температуру T_c ($T_c > T_0$). В этом случае теплообмен на поверхности вещества ($x=0$) можно описать с помощью закона Ньютона

$$-\lambda T_x = \alpha [T_c - T(0, t)] \quad (13)$$

где α — коэффициент теплоотдачи от газа к веществу (постоянная величина). Эту задачу анализировали ранее с помощью методов критического условия [7, 10, 18, 46, 51], разбиения на стадии [24] и интегральных соотношений [28]. Однако указанные приближенные методы не обеспечивают достаточной точности, так как в них не используется аналитическая процедура метода составных асимптотических приближений [40, 48, 58]. Последняя, как будет показано ниже, позволяет установить критерий зажигания, область существования невырожденных режимов зажигания, а также вычислить основные характеристики зажигания и построить универсальную прямую для вычисления кинетических констант из экспериментальных данных.

Критерий зажигания в этом случае имеет вид, аналогичный (6):

$$\alpha(T_c - T_*) = \sigma \left\{ \lambda \rho Q k_0 \frac{RT_*^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right) \right\}^{1/2} \quad (14)$$

где

$$\sigma = \frac{\theta_0^{1/4}}{(0,65)^{1/2}} \left(\frac{T_c - T_*}{T_* - T_0} \right)^{1/4} F^{1/4}(x_0), \quad x_0 = \varphi(y), \quad y = \frac{T_c - T_*}{T_c - T_0},$$

$$F(x_0) = \frac{y(x_0)}{(\pi x_0)^{-1/2} - y(x_0)}, \quad y = \exp(x_0) \operatorname{erfc}[x_0^{1/2}]$$

Получаемая при этом величина σ заметно отличается от приводимых в других работах значений $\sigma=1$ [10, 51], 4,2 [46] и $(0,1\pi\theta_0)^{1/2}$ [7]. Из (14) можно найти масштабную температуру T_* , а затем вычислить величину $x_0 = \varphi(y)$ и время задержки зажигания:

$$t_* = c\rho\lambda\alpha^{-2}x_0 \quad (15)$$

Расчет температуры зажигания T_3 и минимальной энергии зажигания Q_* осуществляется по формулам:

$$T_3 = T_* \left[1 + 0,5 \frac{T_*}{T_0} \varepsilon \ln(1/\varepsilon) \right]$$

$$Q_* = c\rho(\lambda/\alpha)(T_c - T_0) [2(x_0/\pi)^{1/2} + \exp(x_0) \operatorname{erfc}[x_0^{1/2}] - 1]$$

Используя формулы (14) и (15), сопоставим результаты расчета времени задержки зажигания t_* по асимптотической методике и по методу, применявшемуся в работах [10, 51] (при $\sigma=1$). На рис. 4, а сопоставлены рассчитанные при $T_0=303$ К зависимости t_* от α для нитроцеллюлозы и экспериментальные данные [59]. Зависимость имеет вид $t_* \sim \alpha^{-m}$, указанный ранее в [46]. Из рис. 4, б видно, что функция $m=m(T_c)$, полученная асимптотическим методом, практически совпадает с кривой, найденной путем численного интегрирования на ЭВМ и интерполяцией в виде [46]:

$$m = 1,79 - 44 \left[\frac{RT_0 T_c}{E(T_c - T_0)} \right]^{1,67} \quad (16)$$

Экспериментальное значение $m=1,64$ при $T_c=573$ К [60] также хорошо ложится на вычисленную кривую. Кривые, полученные по методу [10, 51], заметно отличаются от асимптотических зависимостей, что указывает на недостаточную корректность применения критерия зажигания с $\sigma=1$.

Асимптотический подход позволяет определить также кинетические параметры E и Qk_0 из результатов эксперимента по зажиганию вещества в потоке горячего газа. Следует отметить, что в литературе отсутствуют точные зависимости для вычисления E и Qk_0 , а применяемый в [51, 57] метод, основанный на использовании критерия зажигания (14) при $\sigma=1$, как уже показано выше, приводит к ошибкам. Метод, предложенный в работе [60], также не является универсальным, хотя он и позволил авторам [59] провести обработку экспериментальных данных по зажиганию ряда веществ. Наиболее обоснованным методом определения

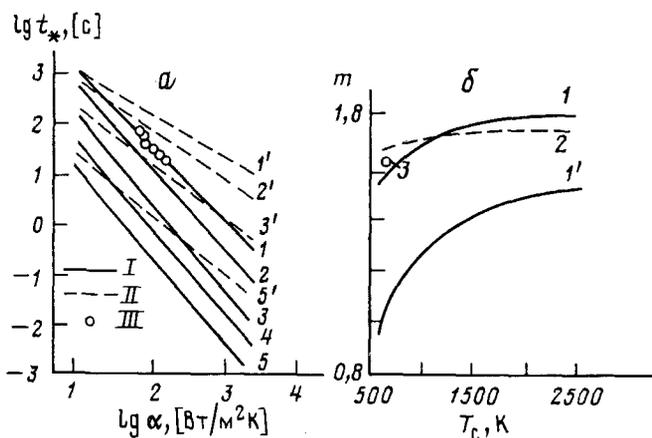


Рис. 4. а — Зависимость времени задержки зажигания нитроцеллюлозы от тепловых свойств внешней среды при T_c , К: 1,1' — 600; 2,2' — 700; 3,3' — 1000; 4 — 1800; 5,5' — 2500 (I — расчет по уравнениям (14)–(15); II — расчет по методу [10, 51]; III — эксперимент [59]); б — зависимость параметра m от температуры T_c : 1 — расчет по уравнениям (14)–(15), 1' — расчет по методу [10, 51], 2 — расчет по уравнению (16), 3 — эксперимент [60]

кинетических констант по опытным данным является метод, описанный в работе [58]. Если в эксперименте зарегистрированы условия теплообмена (T_c , α) и измерены начальная температура вещества T_0 и время задержки зажигания t_* , то из уравнений (14) и (15) можно в координатах $\{\ln Z_0, 10^3/T_*\}$ получить уравнение универсальной прямой для определения кинетических параметров

$$\ln Z_0 = \ln [(0,65)^{-1} \lambda \rho Q k_0 (R/E)^{1/2}] - \frac{E}{RT_*} \quad (17)$$

где

$$Z_0 = \alpha^2 T_*^{-1} (T_c - T_*) (T_c - T_0)^{1/2} [(\pi x_0)^{-1/2} - y]^{1/2},$$

$$T_* = T_c - (T_c - T_0) \exp \left[\frac{\alpha^2 t_*}{\rho r \lambda} \right] \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{\alpha^2 t_*}{\rho r \lambda} \right)^{1/2} \right]$$

Для иллюстрации проведем расчет E и Qk_0 для нитроцеллюлозы, используя экспериментальные данные [60] при $T_0 = 298$ К и $T_c = 573$ К. Применяя метод наименьших квадратов и проводя обработку экспериментальных данных в координатах $\{\ln Z_0, 10^3/T_*\}$, получаем уравнение прямой:

$$\ln Z_0 = 61,7386 - 24,1843 \frac{10^3}{T_*}$$

Отсюда с учетом (17) находим:

$$E = 2,012 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}; Qk_0 = 3,475 \cdot 10^{26} \text{ Вт/кг}$$

Необходимо отметить, что полученная величина Qk_0 в 19,5 раз больше вычисленной ранее иными методами [10]. По-видимому, объяснение этому факту следует искать в неполной адекватности математической модели, принятой для расчетов, и физического эксперимента [60], где помимо конвективного теплообмена нитроцеллюлозы с потоком газа имел место и лучистый теплообмен от стенок сосуда. При этом по оценке авторов он составлял $\sim 30\%$ от общего теплообмена.

Асимптотический подход позволяет также найти область существования невырожденных режимов зажигания

$$\alpha^-(T_0, T_c) \leq \alpha \leq \alpha^+(T_0, T_c) \quad (18)$$

Соответствующие данные представлены на рис. 5. Теплофизические и термокинетические характеристики взяты из [10]. Видно, что с ростом T_0 и уменьшением температуры горячего газа T_c область существования

невыврожденных режимов зажигания заметно сужается. Эта важная закономерность должна обязательно учитываться при проведении эксперимента.

В заключение отметим, что приближенная формула $t_* \approx C \exp(E/RT_*)$, приведенная в [10], в условиях конвективного нагрева позволяет с точностью до 10% вычислить лишь энергию активации E по экспериментальным значениям t_* , T_c , α и T_0 , не давая ответа на вопрос о величине

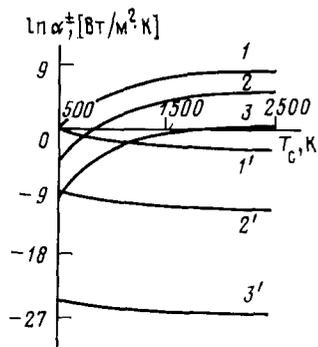


Рис. 5. Области существования невырожденных режимов зажигания нитроцеллюлозы при T_0 , К: 1, 1' — 383; 2, 2' — 303; 3, 3' — 223; α^+ — кривые 1, 2, 3, α^- — кривые 1', 2', 3'

Qk_0 . Расчеты, проведенные по асимптотическому методу для октогена, гексогена, нитроцеллюлозы и пороха «Н», подтвердили этот важный вывод и еще раз показали практическую применимость формулы (17).

4. Зажигание непрозрачных конденсированных веществ накаливаемым блоком

Простейшая тепловая модель зажигания нелетучих конденсированных систем накаливаемым блоком в предположении о протекании реакции по нулевому порядку рассматривалась многими авторами с помощью различных приближенных аналитических и численных методов [8, 26—28, 44, 45, 61—65]. Однако несовпадение полученных результатов указывает на недостаточную точность применявшихся приближенных методов. Учет выгорания вещества за время задержки зажигания проводился лишь в [63], но предложенная в этой работе формула для расчета условной границы вырождения дает завышенные результаты.

В настоящем разделе приведены результаты применения асимптотической теории зажигания реагирующих веществ; рассмотрение проводится при граничном условии первого рода без учета фазовых превращений, кинетической и физической многостадийности, а также без учета диспергирования вещества расширяющимися газообразными продуктами реакции. При идеальном теплообмене между веществом и накаливаемым блоком рассматривается система уравнений (1), а условия на поверхности записываются в виде $T(0, t) = T_0$, где T_0 — температура накаливаемого блока. В работах [66, 67] проведен полный асимптотический анализ задачи и дано ее аналитическое решение (в безразмерных единицах)

$$\tau_* = \frac{\theta_0^2}{2\pi} [1 + 2\theta_0^{-1} \ln \theta_0], \quad \tau_3 = \frac{\theta_0^2}{2\pi} [1 + 2\theta_0^{-1} \ln \theta_0 + 7,545\theta_0^{-1}] \quad (19)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta H &= 2^{1/2} \pi^{-1} H_0 \theta_0^2 [1 + \theta_0^{-1} \ln \theta_0], \quad H_0 = c\rho (\kappa t_0)^{1/2} \cdot (RT_0^2/E), \\ \Delta Q &= 2^{-1/2} \pi^{-1} H_0 \theta_0^2 \{[\theta_0^{-1}(1 + \theta_0^{-1})]^{1/2} + 0,5 (\arcsin(-1 + 2\theta_0^{-1}) - 0,5\pi)\}, \\ \Delta R &= \Delta H - \Delta Q, \quad (\Delta R/H_0) = 0,297 \div 0,372 \quad \text{при } \theta_0 = 10 \div 30, \\ \eta_* &= 1 - \exp(-\gamma\tau_*), \quad \eta_3 = 1 - \exp(-\gamma\tau_3) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

где

$$\tau = t/t_0, \quad t_0 = \frac{cRT_0^2}{EQk_0} \exp\left(\frac{E}{RT_0}\right), \quad \gamma = \frac{cRT_0^2}{QE} \quad (21)$$

Безразмерные характеристики зажигания конденсированного вещества накаливаемым блоком

Характеристика зажигания	θ_0					Метод расчета	Ссылки
	10	15	20	25	30		
τ_*	25,7	51,6	86,2	129,5	181,5	I	[61]
	23,2	48,7	82,7	125,1	175,7	II	[66, 67]
τ_a	37,3	67,7	106,2	152,9	207,7	I	[61]
	35,2	66,7	106,7	155,1	211,7	II	[66, 67]
$\Delta Q/H_0$	40,0	84,75	146,0	223,8	318,0	I	[61]
	35,5	79,7	141,4	220,8	315,8	II	[66, 67]

Примечание. I — численное интегрирование на ЭВМ; II — расчет по асимптотическим формулам (19), (20).

Здесь t — текущее время, t_0 — адиабатический период индукции теплового взрыва при T_0 , τ_* — безразмерное время прогрева образца, τ_a — безразмерное время задержки зажигания, θ_0 — температурный напор нагревающего блока ($\theta_0 \gg 1$), η_* — глубина выгорания за время прогрева, η_a — глубина выгорания за время задержки зажигания, ΔH , ΔQ и ΔR — соответственно запасенная, подведенная извне и выделяемая при реакции энергии за время прогрева.

Формулы (19), (20) получены в пренебрежении величиной $\beta = RT_0/E$ и при условии, что прогрев вещества завершается в момент t_* , когда градиент температуры на поверхности обращается в нуль, а зажигание вещества происходит в момент t_a , когда градиент температуры на поверхности обращается в бесконечность. При достаточно малых значениях $\gamma\theta_0^2$ формулы для η_* и η_a упрощаются и принимают вид:

$$\eta_* = \gamma\tau_*, \quad \eta_a = \gamma\tau_a \quad (22)$$

Условная граница вырождения нормальных режимов зажигания может быть определена из неравенств $\eta_* \leq a$, $\eta_a \leq a$, где $a = 0,1 \div 0,2$ [66]. Тогда из (20) находим формулу для вычисления предельного значения параметра γ , характеризующего условную границу вырождения:

$$\gamma \leq \gamma_0 = \tau_a^{-1} \cdot \ln [1/(1-a)] \quad (23)$$

Формула, предложенная в [63], имеет вид $\gamma_0 = 0,5\theta_0^{-1}$ и приводит к завышению результатов на $1 \div 2$ порядка по сравнению с формулой (23).

Точность асимптотических формул для расчета основных характеристик зажигания весьма высока, о чем свидетельствует сравнение с результатами численного интегрирования на ЭВМ (табл. 5). На рис. 6 сопоставлены результаты расчета периодов прогрева реагирующего вещества τ_* при $\beta=0$ по приближенным формулам, применяемым рядом авторов, и по формуле (19). Следует отметить, что результаты расчета по формуле (19) практически совпадают с величинами, полученными в [61] путем расчета на ЭВМ. Кривые 2 и 3, рассчитанные по данным [27] и [63], близки между собой. Результаты, полученные в [26] (кривая 1) и [64] (кривая 7), весьма далеки от истинных значений периода прогрева. Большинство авторов стремились получить упрощенные формулы для вычисления времени прогрева в виде функций $\tau_* = A\theta_0^2$, причем коэффициенту A придавали значения 0,21 [68], 0,207 [65], 0,25 [27, 28], 0,159 [45, 62]. Однако такое упрощение приводит к сильному отклонению от результатов, полученных с помощью формулы (19).

С помощью асимптотического метода в [44] получены более строгие значения τ_* . Хотя авторы [44] и не применили этот метод в полном объеме для решения задачи зажигания вещества накаливаемым блоком, им удалось оценить нижнее и верхнее значения τ_* (обозначены τ_*^- и τ_*^+ соответственно). В табл. 6 приводятся значения τ_*^- и τ_*^+ из [44], а так-

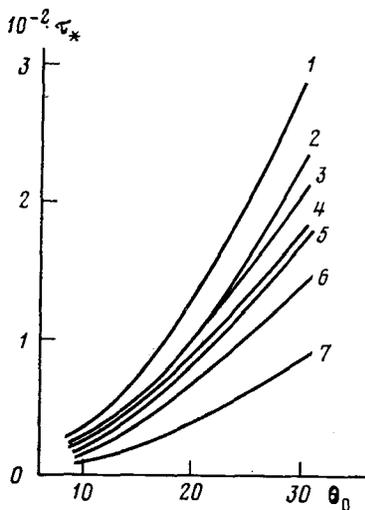


Рис. 6

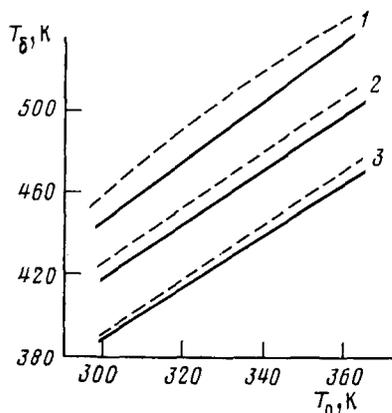


Рис. 7

Рис. 6. Зависимости безразмерного времени прогрева реагирующего вещества τ_* от параметра θ_0 , рассчитанные по данным: 1 — [26], 2 — [27], 3 — [63], 4 — [61], 5 — по формуле (19), 6 — [45], 7 — [64]

Рис. 7. Условные границы вырождения нормальных режимов зажигания нитроцеллюлозы при значениях параметра a : 1 — 0,2; 2 — 0,15; 3 — 0,1; сплошные линии — расчет по (20), пунктир — расчет по (22)

же сопоставляются величины τ_* , вычисленные по формуле (19) и полученные путем численного интегрирования на ЭВМ [61]. Наблюдается их хорошее количественное соответствие. Следует отметить, что при $\theta_0 \rightarrow \infty$ формулы (19) упрощаются и в пределе дают величины, полученные в [45, 62]. Однако этот предел является лишь нулевым асимптотическим приближением к реальной величине периода прогрева вещества; такое приближение не обеспечивает необходимой точности.

На рис. 7 представлены результаты расчета с помощью формул (20) и (22) для η_* условных границ вырождения нормальных режимов зажигания нитроцеллюлозы. Невырожденные режимы зажигания реализуются при температурах, лежащих ниже соответствующих кривых 1—3, каждая из которых отвечает определенному значению параметра a . Используя формулы (21), уравнения (19) можно представить в виде, удобном для определения кинетических констант, т. е. линеаризовать их. Например, для времени прогрева получаем следующее уравнение:

$$\ln \left[\frac{t_*}{T_6 - T_0} \right] = \frac{E}{RT_6} + \ln \left\{ \frac{c}{2\pi Qk_0} \left[\frac{E(T_6 - T_0)}{RT_6^2} + 2 \ln \left(\frac{E(T_6 - T_0)}{RT_6^2} \right) \right] \right\} \quad (24)$$

Таблица 6

Сопоставление времени задержки зажигания, вычисленного различными методами

Характеристики зажигания	θ_0			Метод расчета	Ссылки
	10	20	30		
τ_*	25,7	86,2	181,5	I	[61]
τ_*	23,2	82,7	175,7	II	[66, 67]
$\tau_{*,-}$	20,9	74,6	160,7	III	[44]
$\tau_{*,+}$	28,7	97,4	203,3	III	[44]

Примечание: I — численное интегрирование на ЭВМ; II — расчет по асимптотической формуле (19); III — расчет по асимптотической методике.

В работе [69] приведены результаты экспериментального исследования зажигания нитроцеллюлозы накалинным блоком с температурой $T_0 = 485 \div 515$ К при температуре образцов $T_0 = 293 \div 298$ К. На рис. 8 приведены эти результаты, обработанные методом наименьших квадратов в координатах уравнения (24). При обработке эксперимента учитывался тот факт, что в условиях опыта величина $(T_0 - T_0)/T_0^2$ изменялась в пределах 5%. Принимая эту величину равной в среднем $0,816 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹, в результате обработки данных эксперимента [69] по формуле (24) получаем $E = 200$ кДж/моль и $Qk_0 = 1,08 \cdot 10^{26}$ Вт/кг. Обработка данных того же эксперимента с помощью уравнения для времени задержки t_z дает значение $Qk_0 = 7,45 \cdot 10^{26}$ Вт/кг.

Таким образом, критерием зажигания в задаче с граничными условиями первого рода является «взрыв» градиента температуры на поверхности вещества в момент зажигания, в то время как в задачах с граничными условиями второго и третьего рода критерием является «взрыв» самой температуры на поверхности вещества.

5. Зажигание полупрозрачного вещества потоком лучистой энергии

За последнее десятилетие исследования воспламеняемости конденсированных систем с помощью СО₂-лазера (длина волны 10,6 мкм) находят широкое применение в различных областях науки и техники. Они позволяют проводить эксперимент при значительных плотностях теплового потока и корректно учитывать объемный характер поглощения света веществом. Задачу о зажигании полупрозрачного вещества потоком лучистой энергией изучали численными и приближенными аналитическими методами многие авторы [10, 18, 21, 24, 39, 42, 44, 56, 70, 71]. Однако в цитированных работах нет единого выражения для критерия зажигания, в них не указаны области существования невырожденных режимов зажигания и не применяются универсальные линейные уравнения, позволяющие решать обратную задачу вычисления термокинетических параметров из экспериментальных данных по зажиганию вещества потоком лучистой энергии.

Математическая постановка задачи при указанных выше обозначениях имеет вид [72]:

$$\begin{aligned} T_i &= \chi T_{xx} + Qk_0 c^{-1} (1 - \eta) \exp(-E/RT) + qv (c\rho)^{-1} \exp(-vx), \\ \eta_i &= k_0 (1 - \eta) \exp(-E/RT); \quad t=0: T=T_0, \quad \eta=0; \\ x=0: T_x &= 0; \quad x=\infty: T=T_0 \end{aligned} \quad (25)$$

Здесь q — плотность потока лучистой энергии, v — коэффициент объемного поглощения энергии при заданной длине волны.

Приведем основные результаты, полученные с помощью асимптотической теории зажигания, изложенной в работах [72, 73]. Введем параметр $v_1 = v\lambda T_0 q^{-1}$, представляющий собой отношение толщины прогреваемого слоя к толщине зоны поглощения. Для случая $v_1 \gg 1$ критерий зажигания имеет вид, аналогичный (6):

$$q = \sigma \left\{ \lambda_0 Qk_0 \frac{RT_*^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right) \right\}^{1/2}, \quad \sigma = \left[\frac{\Phi(\alpha)}{0,65} \right]^{1/2} \theta_0^{1/4} \left[(\theta_* - 1) \frac{d\theta_*}{du_*} \right]^{-1/4} \quad (26)$$

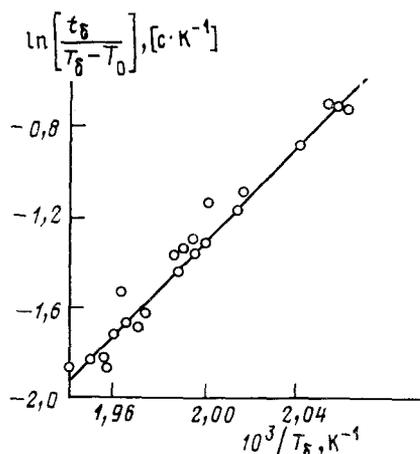


Рис. 8. Определение термокинетических параметров зажигания нитроцеллюлозы по экспериментальным данным [69]; сплошная линия — расчет по методу наименьших квадратов, точки — эксперимент

где

$$\alpha = v_1 \varepsilon \theta_*^2, \quad \Phi(\alpha) = (\alpha)^{1/\alpha-1} \cdot \gamma \left(\frac{1}{\alpha}, \frac{1}{\alpha} \right) \exp \left(\frac{1}{\alpha} \right),$$

$$\theta_* = 1 + 2 (u_*/\pi)^{1/2} - \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_1} \exp(v_1^2 u_*) \operatorname{erfc} [(v_1^2 u_*)^{1/2}],$$

$$\gamma(n, m) = \int_0^m t^{n-1} \exp(-t) dt \quad (27)$$

По уравнению (26) с учетом (27) можно вычислить безразмерное время задержки зажигания u_* , а следовательно, и величины θ_* и $d\theta_*/du_*$. Размерные характеристики зажигания вычисляются по формулам

$$t_* = \left(\frac{\lambda T_0}{q} \right)^2 \frac{u_*}{\kappa}, \quad T_* = T_0 \theta_*, \quad T_3 = T_* [1 + 0,5 \theta_* \varepsilon \ln(1/\varepsilon)],$$

$$\eta_* = 1,48 \gamma \varepsilon^{-1/2} \cdot \theta_* \left(\frac{d\theta_*}{du_*} \right)^{-1/2} \cdot [\Phi(\alpha)]^{-1} \quad (28)$$

При $v_1 \rightarrow \infty$ из (26), (27) следует уже известный результат, указанный в разделе о зажигании непрозрачного вещества: $\sigma_0 = 1,39 \theta_0^{1/2}$.

Уравнение (26) и функция θ_* легко трансформируются к виду

$$\ln Z_0 = \ln \left[\frac{\rho Q k_0}{0,65} \left(\frac{R \lambda}{E} \right)^{1/2} \right] - \frac{E}{R T_*} \quad (29)$$

$$Z_0 = \frac{q^{3/2} [v y(t_*)]^{1/2}}{T_* \Phi(\alpha)}, \quad T_* = T_0 + \frac{q}{v \lambda} \left[y(t_*) + 2 \left(\frac{\kappa v^2 t_*}{\pi} \right)^{1/2} - 1 \right],$$

$$y(t_*) = \exp[\kappa v^2 t_*] \operatorname{erfc} [(\kappa v^2 t_*)^{1/2}] \quad (30)$$

Если в эксперименте измерены величины T_0 , q , v , t_* , то по (30) можно вычислить T_* , y , Z_0 и, определив в координатах $\{\ln Z_0, 10^3/T_*\}$ полученные на опыте зависимости, рассчитать согласно уравнению (29) термокинетические константы E и $Q k_0$. Рассчитанные по формулам (28) характеристики зажигания нитроцеллюлозы t_* и T_* при $T_0 = 293$ К количественно хорошо совпадают с теми же величинами, полученными по методу, принятому в [10, 21, 56].

Для случая $v_1 = 0$ (1), когда толщины прогретого слоя и зоны поглощения соизмеримы, функция σ в выражении для критерия зажигания (26) имеет вид:

$$\sigma = \theta_0^{1/2} \left[(\theta_* - 1) \frac{d\theta_*}{du_*} \right]^{-1/2} \exp \left[-\frac{C}{2} \bar{x}^m \right] \quad (31)$$

где

$$\bar{x} = v_1^2 u_* = \kappa v^2 t_* \quad (32)$$

а значения констант C и m приведены в [72].

Уравнение (26) позволяет вычислить безразмерное время задержки \bar{x} , а следовательно и θ_* , $d\theta_*/du_*$ по формулам (27) и t_* по формуле (32). Далее определяют температуры T_* и T_3 :

$$T_* = T_0 \theta_*, \quad T_3 = T_* [1 + 0,75 \theta_* \varepsilon \ln(1/\varepsilon)] \quad (33)$$

Уравнение (26), в котором σ определяется выражением (31), можно представить также в форме уравнения универсальной прямой:

$$\ln [v q \exp(C \bar{x}^m + \bar{x}) \operatorname{erfc}(\bar{x}^{1/2})] = \ln(\rho Q k_0) - \frac{E}{R T_*} \quad (34)$$

Величину T_* вычисляют из экспериментальных значений $\{T_0, q, v, t_*\}$ с помощью формул (30), а левую часть уравнения (34) — по величине \bar{x} согласно (32). Обработывая экспериментальные результаты методом наименьших квадратов и применяя уравнение (34), можно вычислить E и $Q k_0$. На рис. 9 представлены данные эксперимента [56] по зажиганию нитроцеллюлозы ($v = 3 \cdot 10^4$ м⁻¹) и нитроцеллюлозы, содержащей 1% углерода ($v = 6 \cdot 10^4$ м⁻¹), при $T_0 = 293$ К. Обработка этих данных в ко-

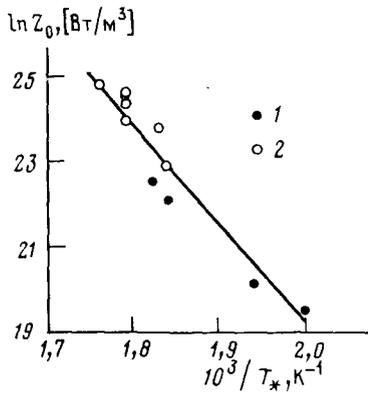


Рис. 9

Рис. 9. Определение термокинетических констант зажигания нитроцеллюлозы по экспериментальным данным [56]; сплошная линия — расчет по методу наименьших квадратов; 1, 2 — экспериментальные точки получены при следующих значениях ν , м⁻¹: 1 — $3 \cdot 10^4$, 2 — $6 \cdot 10^4$

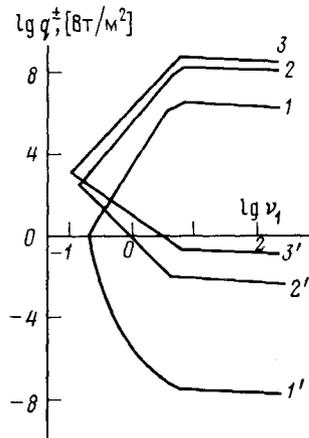


Рис. 10

Рис. 10. Области существования невырожденных режимов зажигания нитроцеллюлозы лазерным излучением при T_0 , К: 1, 1' — 223; 2, 2' — 293; 3, 3' — 323; кривые 1—3 отвечают q^+ , кривые 1'—3' отвечают q^-

ординатах $\{\ln Z_0, 10^3/T_*\}$, где $\ln Z_0$ — левая часть уравнения (34), позволяет вычислить термокинетические параметры

$$E = 192\,767 \text{ Дж/моль}, \quad \theta k_0 = 2,1 \cdot 10^{25} \text{ Вт/кг}$$

которые хорошо соответствуют приведенным в [10].

Сопоставление результатов расчета характеристик зажигания t_* , T_* по асимптотической методике (31)—(33) с результатами работ [10, 21, 56] в целом указывает на их хорошее количественное соответствие и, что особенно важно, на практическое совпадение «асимптотических» величин с величинами, полученными путем численного интегрирования на ЭВМ [21]. Исключение составляет метод [56], в котором при оценке масштабной температуры T_* не учитывают изменения величины ν и поэтому получают завышенные значения.

Если толщина прогретого слоя намного меньше толщины зоны поглощения, т. е. при $\nu_1 \ll 1$, поглощение энергии в зоне химической реакции мало и вещество прогревается медленно. Процесс зажигания в этом случае вырождается и напоминает режим теплового взрыва. При этом можно рассчитать основные характеристики зажигания по формулам

$$T_* = \frac{E}{R} \left[\ln \left(\frac{\rho Q k_0}{q \nu} \right) \right]^{-1}, \quad t_* = \frac{c \rho}{\nu q} (T_* - T_0), \quad \theta_* = \frac{T_*}{T_0},$$

$$T_3 = T_* [1 + \theta_* \varepsilon \ln(1/\varepsilon)], \quad \eta_* = \gamma \theta_*^2 \ln(1/\varepsilon) \quad (35)$$

при условии, что

$$q > q_m = \rho Q k_0 \nu^{-1} \exp(-E/RT_0)$$

Из (35) легко получить уравнение универсальной прямой

$$\ln(q \nu / \rho) = \ln(Q k_0) - E/RT_*, \quad T_* = T_0 + \nu q t_* / c \rho \quad (36)$$

которое позволяет обрабатывать экспериментальные данные в области $\nu_1 \ll 1$ и вычислять термокинетические параметры при регистрируемых в эксперименте величинах T_0 , q , ν , t_* . Сопоставление результатов расчета по формулам (35) и по методам [10, 21, 56] показывает, что ни один из этих методов в рассматриваемой области изменения параметра ν_1 не дает удовлетворительных результатов. Это проявляется в чрезмерно большой величине T_* [10, 21] и в полной нечувствительности T_* к изменению ν [56]. Только асимптотический метод (35) дает приемлемые ре-

зультаты в области $0,009 \leq v_1 \leq 0,1$, что лишний раз подтверждает целесообразность его практического применения.

На рис. 10 представлены области существования невырожденных режимов зажигания нитроцеллюлозы, рассчитанные с учетом теплофизических и термокинетических констант из [10], при трех значениях начальной температуры T_0 для случаев $v_1 = O(1)$ и $v_1 \gg 1$, когда толщина прогретого слоя намного больше или соизмерима с толщиной зоны поглощения [73]. При этом режимы зажигания являются невырожденными, если выполняется условие

$$q^-(T_0, v_1) \leq q \leq q^+(T_0, v_1) \quad (37)$$

При $q \gg q^+$ толщина прогретого слоя мала и наблюдается «ожог» вещества, а при $q \ll q^-$ толщина прогретого слоя значительна и зажигание не имеет места. В обоих случаях процесс воспламенения уже не протекает в две стадии, так как прогрев вещества сопровождается химическим саморазогревом с заметным вкладом энергии от химической реакции.

III. ЗАЖИГАНИЕ НЕПРОЗРАЧНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ПОДВОДЕ ТЕПЛА, ПРИ НАЛИЧИИ ТЕПЛОПТЕРЬ И ПРИ НЕСИММЕТРИЧНОМ НАГРЕВЕ

1. Импульсные режимы зажигания

Для развития самоускоряющейся реакции в реагирующем веществе и образования достаточно широкого прогретого слоя необходимо определенное воздействие на вещество внешнего источника энергии. Если внешний источник действует ограниченное время, то при некоторых условиях зажигание вещества может и не произойти. Импульсные режимы зажигания исследовались в работах [7, 9, 10, 17, 43, 68, 74] численными и аналитическими методами с привлечением критерия Зельдовича [3], применимого лишь к задаче о несимметричном зажигании тонкой пластины вещества накаливаемым блоком. Целью цитированных выше работ было определение критических условий зажигания. Однако более общей задачей является поиск областей существования невырожденных режимов зажигания, рассмотренный выше на примерах задач тепловой теории, в которых предполагается непрерывный подвод тепла от источника.

Ниже рассмотрена задача о зажигании вещества при ступенчатом изменении плотности теплового потока на его поверхности ($x=0$):

$$-\lambda T_x = \begin{cases} q_1, & 0 < t < t_0 \\ q_2, & t \geq t_0 \end{cases} \quad (38)$$

$$q_1 > q_2 > 0$$

Эта задача исследована в [75] интегральным методом составных асимптотических разложений [48] без привлечения каких-либо дополнительных условий, используемых в [10, 74]. Критерий зажигания при импульсном подводе тепла определяется выражением

$$q_1 q_2 = 1,5385 \varepsilon^{1/2} Q \rho k_0 \lambda T_0 \theta_* \left(\frac{d\theta_*}{d u_*} \right)^{-1/2} \exp(-1/\varepsilon \theta_*) \quad (39)$$

где

$$\theta_* = 1 = 2\pi^{-1/2} [u_*^{1/2} - A_0 (u_* - u_0)^{1/2}], \quad A_0 = 1 - q_2/q_1, \quad u_0 = \kappa t_0 (\lambda T_0/q_1)^{-2},$$

$$u_* = \kappa t_* (\lambda T_0/q_1)^{-2}, \quad u_* > u_0 \quad (40)$$

Расчет безразмерной величины u_* и, следовательно, вычисление величин θ_* и $d\theta_*/du_*$ проводят по уравнению (39), а размерные характеристики зажигания вычисляют по формулам:

$$t_* = \frac{u_*}{\kappa} \left(\frac{\lambda T_0}{q_1} \right)^2, \quad T_* = T_0 \theta_*, \quad T_3 = T_* [1 + 0,5 \theta_* \varepsilon \ln(1/\varepsilon)],$$

$$\eta_* = 1,48\gamma\epsilon^{-1/2} \frac{q_2}{q_1} \theta_* \left(\frac{d\theta_*}{d u_*} \right)^{-1/2}, \quad Q_* = \frac{c\rho\lambda T_0^2}{q_1} \left[u_0 + \frac{q_2}{q_1} (u_* - u_0) \right] \quad (41)$$

В предельном частном случае $A_0=0$, $q_2=q_1$ соотношения (39)—(41) позволяют вычислить все характеристики зажигания при непрерывном действии источника с плотностью потока q_1 .

Уравнение (39) можно представить в координатах $\{\ln Z_0, 10^3/T_*\}$ в виде уравнения универсальной прямой

$$\ln Z_0 = \ln \{1,5385 Q \rho k_0 (\pi\kappa)^{1/4} (R\lambda/E)^{1/2}\} - \frac{E}{RT_*} \quad (42)$$

где

$$Z_0 = \frac{q_1^{1/2} q_2 [(t_* - t_0)^{1/2} - A_0 t_*^{1/2}]^{1/2}}{T_* [(t_* (t_* - t_0))^{1/4}]}, \quad T_* = T_0 + \frac{2q_1 [t_*^{1/2} - A_0 (t_* - t_0)^{1/2}]}{(\pi c \rho \lambda)^{1/2}} \quad (43)$$

Если в эксперименте регистрируются величины T_0 , t_0 , t_* , q_1 , q_2 , то можно методом наименьших квадратов в указанных координатах провести обработку эксперимента и вычислить параметры E и Qk_0 . В частном случае $A_0=0$, $q_2=q_1$ соотношения (43) преобразуются к виду

$$Z_0 = q_1^{3/2} T_*^{-1} t_*^{-1/4}, \quad T_* = T_0 + 2q_1 (t_*/\pi c \rho \lambda)^{1/2}$$

Как показано в [75], область существования невырожденных режимов импульсного зажигания определяется неравенствами

$$t_0^-(q_1, q_2, T_0) < t_0 < t_0^+(q_1, q_2, T_0) \quad (44)$$

причем момент переключения t_0 меньше времени задержки зажигания $t_*(q_1)$ при непрерывном действии источника с плотностью потока энергии q_1 . Рис. 11 иллюстрирует характер изменения областей невырожденных режимов зажигания нитроцеллюлозы при $T_0=300$ К в диапазоне значений $q_1=10^4 \div 5 \cdot 10^6$ Вт/м², $A_0=0,1 \div 0,9$ [75] (использованы значения констант из [10]).

Анализ результатов расчета по формулам (39) — (41) показывает, что с уменьшением величин q_2 и t_0 из области существования невырожденных режимов зажигания при фиксированном значении плотности теплового потока время задержки зажигания резко возрастает. Это соответствует физическим представлениям об импульсных режимах зажигания.

2. Зажигание конденсированных систем при наличии теплопотерь с боковой поверхности образца

В работах [28, 56, 76] методами теплового взрыва и интегральных соотношений исследованы критические условия зажигания непрозрачных конденсированных веществ и получены приближенные формулы для расчета времени задержки зажигания при наличии теплопотерь с боковой поверхности цилиндрического образца и граничных условий второго рода на торцах. Однако, как показано ниже, методы работы [28, 56, 76] не обеспечивают достаточной точности определения времени задержки зажигания, не позволяют строго сформулировать критерий зажигания и оставляют открытыми вопросы об области существования невырожденных режимов зажигания и о спрямлении экспериментальных кривых в специальной системе координат.

В целях решения этих проблем тепловой теории зажигания рассмотрим «двумерную» задачу о воспламенении полубесконечного цилиндри-

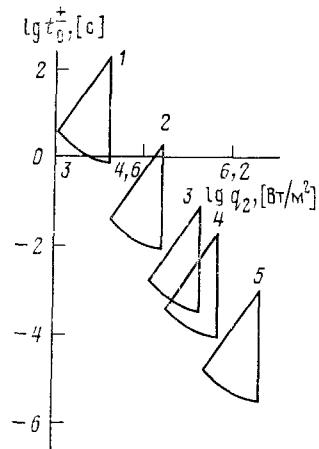


Рис. 11. Области существования невырожденных режимов импульсного зажигания нитроцеллюлозы при q_1 Вт/м²: 1 — 10^4 , 2 — 10^5 , 3 — $5 \cdot 10^5$, 4 — 10^6 , 5 — $5 \cdot 10^6$

ческого образца радиуса r_0 при наличии теплопотерь в окружающую среду, выражаемых законом Ньютона

$$\begin{aligned} T_t &= \kappa [T_{xx} + r^{-1}(rT_r)_r] + Qk_0c^{-1}(1 - \eta) \exp(-E/RT), \\ \eta_t &= k_0(1 - \eta) \exp(-E/RT); \quad t=0: T = T_0, \quad \eta = 0; \\ x = \infty: T &= T_0; \quad x=0: -\lambda T_x = q; \quad r=r_0: -\lambda T_r = \alpha(T - T_0) \end{aligned} \quad (45)$$

Здесь x и r — продольная и радиальная координаты соответственно; α — коэффициент теплоотдачи (постоянная величина) от боковой поверхности образца в окружающую среду с температурой T_0 . Решение задачи (45) получено методом осреднения [77] по переменной r и определяется критерием подобия σ_α [78]

$$\sigma_\alpha = \beta \mu_0(\text{Bi}), \quad \beta = (\lambda T_0 / qr_0)^2, \quad \text{Bi} = \alpha r_0 / \lambda \quad (46)$$

где $\mu_0(\text{Bi})$ — ограниченная и табулированная Лыковым [79] функция критерия Био. Критерий зажигания согласно [78] имеет вид

$$q = \{1,5385\varepsilon^{1/2}\rho Qk_0\lambda T_0\theta_* (d\theta_*/du_*)^{-1/2} \exp(-1/\varepsilon\theta_*)\}^{1/2} \quad (47)$$

где

$$\theta_* = 1 + (\sigma_\alpha)^{-1/2} \text{erf}[\tilde{x}^{1/2}], \quad \frac{d\theta_*}{du_*} = \left(\frac{\sigma_\alpha}{\pi\tilde{x}}\right)^{1/2} \exp(-\tilde{x}) \quad (48)$$

Решая уравнение (47), находим безразмерное время задержки зажигания \tilde{x} , а следовательно, и величины (48) в момент зажигания. Размерные характеристики зажигания вещества вычисляются по формулам

$$\begin{aligned} T_* &= T_0\theta_*, \quad T_s = T_* [1 + 0,5\theta_* \varepsilon \ln(1/\varepsilon)], \quad t_* = \frac{\tilde{x}}{\kappa\sigma_\alpha} \left(\frac{\lambda T_0}{q}\right)^2, \\ \eta_* &= 1,48\gamma\varepsilon^{-1/2}\theta_* \left(\frac{d\theta_*}{du_*}\right)^{-1/2}, \quad Q_* = qt_* \end{aligned} \quad (49)$$

Уравнение (47) можно представить также в виде

$$\ln Z_0 = \ln \left[\frac{\rho Qk_0}{0,65} \left(\frac{R\lambda}{E}\right)^{1/2} (\pi\kappa)^{1/4} \right] - \frac{E}{RT_*} \quad (50)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{x} &= \kappa t_* r_0^{-2} \mu_0(\text{Bi}), \quad Z_0 = q^{3/2} (T_* t_*^{1/4})^{-1} \exp(-x/2), \\ T_* &= T_0 + qr_0 [\lambda \mu_0^{1/2}(\text{Bi})]^{-1} \text{erf}[\tilde{x}^{1/2}] \end{aligned} \quad (51)$$

При $\alpha=0$ реализуется частный случай зажигания без теплопотерь, рассмотренный в гл. II. Если в эксперименте зарегистрированы значения T_0 , q , α , t_* , r_0 , то по формулам (51) можно вычислить величины \tilde{x} , T_* , Z_0 и в координатах $\{\ln Z_0, 10^3/T_*\}$ методом наименьших квадратов определить коэффициенты линейного уравнения (50), а затем и термокинетические параметры E и Qk_0 .

Область существования невырожденных режимов зажигания определяется неравенствами [52]

$$\theta_* \left(\frac{d\theta_*}{du_*}\right)^{-1/2} \leq \frac{1}{3} \varepsilon^{-1/2}, \quad \theta_* \left(\frac{d\theta_*}{du_*}\right)^{1/2} \leq \frac{1}{3} \varepsilon^{-1/2}$$

Отсюда с привлечением критерия зажигания (47) имеем [78]:

$$q^-(T_0, \sigma_\alpha) \leq q \leq q^+(T_0, \sigma_\alpha) \quad (52)$$

Области существования невырожденных режимов (52) зажигания нитроклетчатки показаны на рис. 12, а рис. 13 позволяет сопоставить результаты расчета времени задержки зажигания t_* по формулам (47) — (49) и по методам работ [28, 76], при $T_0=300$ К, $q=10^4$ Вт/м², $0 < \sigma_\alpha < 2$.

Согласно [76], время задержки при наличии теплопотерь можно вычислить по формуле

$$t_* = t_*^0 [1 - 1,78t_*^0/d]^{-1}, \quad d = c\rho\lambda T_0^2/q^2\sigma_\alpha \quad (53)$$

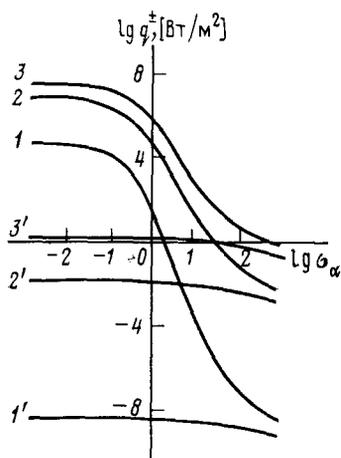


Рис. 12

Рис. 12. Области существования невырожденных режимов зажигания нитроцеллюлозы при наличии теплопотерь при T_0, K : 1, 1' — 220; 2, 2' — 300; 3, 3' — 340; кривые 1—3 и 1'—3' отвечают q^+ и q^- соответственно

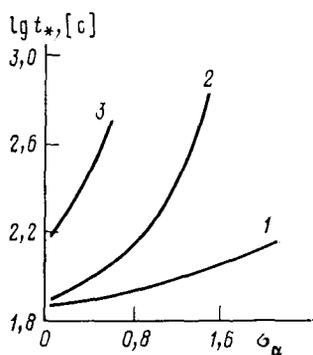


Рис. 13

Рис. 13. Расчетная зависимость времени задержки зажигания нитроцеллюлозы от параметра σ_α : 1 — расчет по (49), 2 — расчет по методу [76], 3 — расчет по методу [28]

где t_0^0 (без учета теплопотерь) определяется выражениями (10). В работе [28] время t_* вычисляли по формуле

$$t_* = d \ln [(1 - t_0^0/d) (1 - 2t_0^0/d)^{-1}] \quad (54)$$

а t_0^0 определяли из выражений (11). Из рис. 13 следует, что методы [28, 76] дают необоснованно большую величину времени задержки зажигания по сравнению с асимптотическим методом (47)—(49). Это связано с недостаточной точностью определения величины t_0^0 (см. табл. 4) и критических условий зажигания вещества.

Задача (45) легко обобщается и на случай наличия дополнительных теплопотерь, связанных с обдувом зажигаемой поверхности при реализации кондуктивного и конвективного механизмов теплообмена.

Таким образом, строгий асимптотический подход обнаруживает заметное преимущество перед известными в литературе приближенными методами и при анализе задач о зажигании веществ при наличии теплопотерь.

3. Зажигание веществ при несимметричном нагреве

Теория зажигания тонкой пластины конденсированного вещества толщиной h , на одной поверхности которой непрерывно поддерживается постоянная высокая температура T_1 , а на другой — низкая температура T_2 , рассматривалась в работах [3, 61, 80—82]. В [3, 80] развита стационарная теория воспламенения и получена формула для расчета теплоотвода из зоны реакции в критических условиях. При этом показано, что если теплоотвод меньше критического, то пластина воспламеняется, а в противном случае устанавливается стационарный режим тепловыделения. В [61] методом численного интегрирования на ЭВМ исследованы зависимости времени прогрева и времени задержки зажигания от параметров задачи, а также критические условия воспламенения. В работе [82] асимптотическим методом в нулевом приближении определено время прогрева вещества и найдены критические условия зажигания. Асимптотическая нестационарная теория несимметричного зажигания вещества разработана в [83], где методом составных разложений получены формулы для расчета времени задержки зажигания, подведен-

ной и запасенной веществом энергии за период прогрева, а также найдены критические условия зажигания.

На рис. 14 при $\varepsilon_0 = 0,1$ сопоставлены результаты расчета безразмерного времени задержки зажигания τ_* , полученные в [61, 82], с результатами [83]:

$$\tau_* = \delta \sum_{k=0}^5 \varepsilon_0^{k/4} u_k(\mu), \quad \mu = \varepsilon_0 \delta^{1/2}, \quad u_1 \equiv 0,$$

$$\varepsilon_0 = \frac{RT_1^2}{E(T_1 - T_2)}, \quad \delta = \frac{E}{RT_1^2} \frac{\rho Q k_0 h^2}{\lambda} \exp(-E/RT_1) \quad (55)$$

Характерно, что кривая 1, рассчитанная по уравнению (55), хорошо соответствует результатам численного интегрирования [61]. В то же время величины τ_0 , также найденные путем численного интегрирования

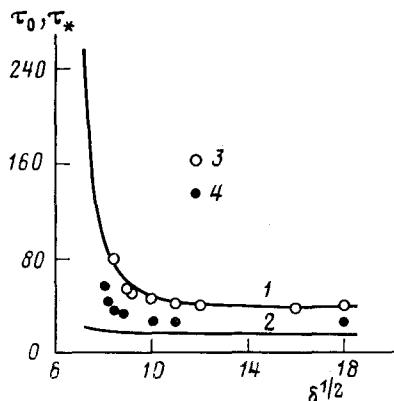


Рис. 14. Расчетные зависимости безразмерного времени задержки зажигания τ_* и времени прогрева τ_0 реагирующего вещества от $\delta^{1/2}$ при несимметричном прогреве: 1 — расчет τ_* по уравнению (55), 2 — расчет τ_0 по методу [82]; светлые и темные точки — величины τ_* и τ_0 соответственно, полученные численным интегрированием [61]

[61], не укладываются на кривую 2, полученную по методу [82]. Невырожденные режимы зажигания реализуются, если выполнено условие [3, 61, 80, 82, 83]:

$$h > h_* = \left[\frac{E}{2R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)^2 \frac{\lambda}{\rho Q k_0} \exp \left(\frac{E}{RT_1} \right) \right]^{1/2} \quad (56)$$

которое с учетом стационарного теплоотода из зоны реакции дает критическое значение плотности теплового потока

$$q_* = 2^{1/2} \left[\lambda \rho Q k_0 \frac{RT_1^2}{E} \exp \left(-\frac{E}{RT_1} \right) \right]^{1/2} \quad (57)$$

В стационарном случае при $q < q_*$ пластина воспламеняется, а при $q \geq q_*$ воспламенение не происходит.

Следует отметить, что коэффициент $\sigma_0 = 2^{1/2}$ из уравнения (57) был использован [43] для нахождения критерия зажигания полубесконечной пластины постоянным тепловым потоком. Это приближение не является строгим, на что указано выше (гл. II).

IV. ЗАЖИГАНИЕ НЕПРОЗРАЧНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ СИММЕТРИЧНОМ НАГРЕВЕ, ПРИ НАЛИЧИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЙ МНОГОСТАДИЙНОСТИ

Асимптотический метод составных разложений позволил решить важную прикладную задачу о зажигании пластинчатых, цилиндрических и сферических образцов вещества в потоке горячего газа, установить критерий зажигания, область существования невырожденных режимов и построить универсальную прямую в специальной системе координат [84, 85]. На рис. 15 представлена зависимость критической температуры среды T_{c*} от критерия Био и начальной температуры вещества T_0 для сферических частиц нитроцеллюлозы. Зажигание имеет место в обла-

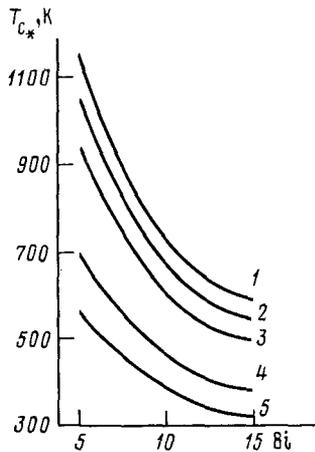


Рис. 15

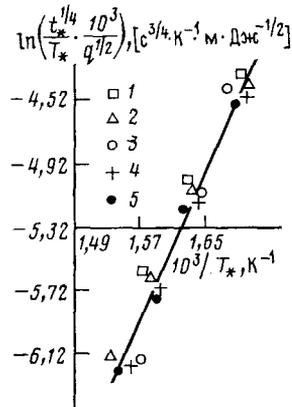


Рис. 16

Рис. 15. Области существования невырожденных режимов зажигания сферических частиц нитроцеллюлозы в потоке горячего газа при T_0 , К: 1 — 340, 2 — 320, 3 — 300, 4 — 250, 5 — 220

Рис. 16. Определение термокинетических констант зажигания смешанного топлива по экспериментальным данным [32]; сплошная прямая — расчет по методу наименьших квадратов [87]; экспериментальные точки получены при T_0 , К: 1 — 213, 2 — 243, 3 — 273, 4 — 303, 5 — 333

стях, лежащих выше кривых с фиксированными значениями T_0 , когда температура горячего газа T_c выше критической температуры $T_{c*}(Vi)$. При $T_c < T_{c*}$ реализуются переходные режимы от зажигания к самовоспламенению.

В работах [86, 87] описано асимптотическое решение задачи о гетерогенно-объемном зажигании вещества при протекании гетерогенной реакции нулевого порядка и обобщены результаты работ [10, 22, 23, 32—37], в которых использованы различные приближенные методы. Экспериментальные данные [32] по чисто гетерогенному зажиганию смешанного топлива представлены на рис. 16 в линеаризованной форме. Найденные при этом константы E и Qk_0 существенно отличаются от полученных в [32].

Несомненный интерес представляет также решение задач о зажигании вещества при протекании в нем последовательных и параллельных реакций. Рассмотрение таких задач расширяет наше представление о влиянии химической многостадийности на закономерности процесса воспламенения. Асимптотический анализ и аналитическое решение этих задач приведены в [88—90]. Тепловая теория зажигания получила применение и при анализе воспламенения газовых систем. В работе [91] методом численного интегрирования на ЭВМ исследованы закономерности зажигания газов накаливаемой поверхности при протекании одностадийной реакции и с учетом диффузионных и гидродинамических явлений. Асимптотический анализ позволил авторам [92] исследовать эту задачу без учета гидродинамических факторов. Наиболее общее асимптотическое решение задачи о зажигании газов накаленной поверхностью без учета гидродинамических факторов при протекании последовательной двухстадийной и параллельной N -стадийной реакций получено в работе [93], которая обобщает результаты [92] на случай многостадийных реакций.

* *
*

Рассмотренные в обзоре задачи тепловой теории зажигания далеко не исчерпывают существующих проблем воспламенения конденсированных систем, особенно при наличии диффузионных и гидродинамических

явлений, сопровождающих многостадийную химическую реакцию. Реальный процесс воспламенения твердых топлив, как правило, весьма сложен и не может быть описан в рамках одной какой-либо теории газозофазного, гетерогенного или твердофазного воспламенения. Поэтому в настоящее время делаются попытки разработать единую теорию, учитывающую реакции в газовой и твердой фазах, а также на поверхности твердого топлива [94, 95]. Следует заметить, что в этих вопросах весьма полезными могут оказаться конструктивные представления о промежуточной асимптотике нестационарного процесса воспламенения, изложенные в монографии [96].

Тепловая теория зажигания, в которой не учитывается наличие газовой фазы, как правило, не позволяет прогнозировать влияние окружающей среды. Однако в областях существования невырожденных режимов, при небольших плотностях теплового потока и высокой концентрации окислителя в окружающей среде время инертного прогрева существенно превышает времена диффузии и химической реакции и поэтому наблюдается хорошее количественное соответствие времен задержки зажигания, найденных на опыте и полученных расчетным путем из тепловой теории [97]. Метод составных асимптотических разложений нашел полезное применение на практике при решении задач тепловой теории зажигания. Это позволяет с известным оптимизмом подходить к исследованию более сложных и перспективных проблем воспламенения конденсированных и газовых реагирующих систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. Журн. Русского физ.-мат. о-ва. 1928, т. 60, с. 533.
2. Франк-Каменецкий Д. А. Докл. АН СССР, 1938, т. 18, с. 411.
3. Зельдович Я. Б. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1939, т. 9, ч. 1530.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
5. Seeger R. G. Proc. Symp. on Large-Scale Digital Calcul. Machinery. Cambridge: Harvard University Press, 1948.
6. Frazer J. H., Hicks B. L. J. Phys. and Colloid Chem., 1950, v. 54, p. 872.
7. Hicks B. L. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 414.
8. Cook G. B. Proc. Roy. Soc., 1958, v. A246, p. 154.
9. Price E. W., Bradley H. H. (Jr.), Dehority G. L., Ibiricu M. M. AIAA J., 1966, v. 4, № 7, p. 3.
10. Merzhanov A. G., Averson A. E. Combust. and Flame, 1971, v. 16, p. 89.
11. Вилонов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ. Новосибирск: Наука, 1984.
12. Коул Д. Методы возмущений в прикладной математике. М.: Мир, 1972.
13. Васильева А. Б., Бугузов В. Ф. Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. М.: Наука, 1973.
14. Мищенко Е. Ф., Розов Н. Х. Дифференциальные уравнения с малым параметром и релаксационные колебания. М.: Наука, 1975.
15. Найфе А. И. Методы возмущений. М.: Мир, 1976.
16. Ломов С. А. Введение в общую теорию сингулярных возмущений. М.: Наука, 1981.
17. Hicks B. L., Kelso J. W., Davis J. Aberdeen Proving Ground, Ballistic Research Lab., Aberdeen, 1951, Rept. 756.
18. Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, с. 131.
19. Bradley H. H. Combust. Sci. and Techn., 1970, v. 2, p. 11.
20. Марченко В. В., Романов О. Я., Шелухин Г. Г. Физика горения и взрыва, 1975, т. 11, № 4, с. 519.
21. Страковский Л. Г., Уляков П. И., Фролов Е. И. В кн.: Горение конденсированных систем. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1977, с. 8.
22. Исаков Г. Н. В кн.: Физика горения и методы ее исследования. Чебоксары: Изд. ЧГУ им. И. Н. Ульянова, 1978, вып. 8, с. 51.
23. Исаков Г. Н. Физика горения и взрыва, 1979, т. 15, № 5, с. 11.
24. Вилонов В. Н. Там же, 1966, т. 2, № 2, с. 77.
25. Friedman M. H. Combust. and Flame, 1967, v. 11, p. 239.
26. Enig I. W. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 401.
27. Гришин А. М. Журн. прикл. механики и техн. физики, 1966, № 5, с. 25.
28. Дик И. Г., Зурер А. Б. Физика горения и взрыва, 1982, т. 18, № 4, с. 16.
29. Hermance C. E., Kumar R. K. AIAA Paper, 1968, № 68, p. 496.
30. Либрович В. Б. Журн. прикл. механики и техн. физики, 1963, № 6, с. 74.
31. Либрович В. Б. Там же, 1968, № 2, с. 36.
32. Баер А. Д., Райэн Н. В. Ракетная техника и космонавтика, 1965, т. 3, № 5, с. 109.

33. Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мартемьянова Т. М. Физика горения и взрыва, 1974, т. 10, № 4, с. 498.
34. Waldman C. H. VIII Aerospace Sci. Meeting. N. Y., 1970, p. 1.
35. Linan A., Crespo A. Combust. Sci. and Technol., 1976, v. 14, p. 95.
36. Бабич А. П., Беляев Н. М., Рядно А. А. В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 44.
37. Кузнецов В. Т., Марусин В. П., Скорик А. И. Физика горения и взрыва, 1974, т. 10, № 4, с. 526.
38. Linan A., Williams F. A. Combust. Sci. and Technol., 1971, v. 3, p. 91.
39. Linan A., Williams F. A. Combust. and Flame, 1972, v. 18, p. 85.
40. Любченко И. С., Матвеев В. В. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1465.
41. Аверсон А. Э. В кн.: Теплообмен в процессах горения. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1980, с. 16.
42. Ковальский А. А., Хлевной С. С., Михеев В. Ф. Физика горения и взрыва, 1967, т. 3, № 4, с. 527.
43. Вилонов В. Н., Сидонский О. Б. Там же, 1965, т. 1, № 4, с. 39.
44. Буркина Р. С., Вилонов В. Н. Асимптотика задач теории горения. Томск: Изд. ТГУ, 1982.
45. Зельдович Я. Б. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, с. 283.
46. Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г. Там же, 1966, т. 169, с. 158.
47. Andersen W. H. Ind. and Eng. Chem. Process and Devel., 1965, v. 4, № 3, p. 15.
48. Любченко В. И., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, с. 1153.
49. Любченко И. С., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 596.
50. Любченко В. И., Матеев В. А., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1984, т. 278, с. 1178.
51. Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г. Физика горения и взрыва, 1968, т. 4, № 1, с. 20.
52. Любченко В. И., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, с. 106.
53. Розенбанд В. И., Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г. Физика горения и взрыва, 1968, т. 4, № 4, с. 494.
54. Любченко И. С., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1470.
55. Epig I. W. Proc. Roy. Soc., 1968, v. A305, p. 205.
56. Вилонов В. Н., Кузнецов В. Т., Скорик А. И. В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977, с. 278.
57. Зарко В. Е. Изучение зажигания порохов контактными способами. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИХК и Г СО АН СССР, 1971.
58. Любченко И. С., Матвеев В. В. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1692.
59. Григорьев Ю. М., Лисицкий В. И., Мержанов А. Г. Физика горения и взрыва, 1967, т. 3, № 4, с. 512.
60. Лисицкий В. И., Мержанов А. Г. Научно-техн. пробл. горения и взрыва, 1965, № 2, с. 62.
61. Вилонов В. Н. В кн.: Труды НИИПМ. Томск: Изд. ТГУ, 1973, т. 3, с. 22.
62. Буркина Р. С., Вилонов В. Н. Журн. прикл. механики и техн. физики, 1976, № 6, с. 96.
63. Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г. Инж.-физ. журнал, 1965, т. 9, с. 245.
64. Гришин А. М. Там же, 1966, т. 10, с. 523.
65. Бабенко Ю. И. Физика горения и взрыва, 1980, т. 16, № 4, с. 3.
66. Любченко И. С., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1698.
67. Любченко И. С., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 664.
68. Вилонов В. Н., Сидонский О. Б. Там же, 1963, т. 152, с. 131.
69. Штейнберг А. С., Улыбин В. Б., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г. Инж.-физ. журнал, 1966, т. 10, с. 482.
70. Михеев В. Ф., Ковальский А. А., Хлевной С. С. Физика горения и взрыва, 1968, т. 4, № 1, с. 3.
71. Хлевной С. С., Михеев В. Ф. Там же, 1968, т. 4, № 4, с. 579.
72. Любченко И. С., Любченко В. И., Марченко Г. Н., Матвеев В. В. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, с. 314.
73. Любченко В. И., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1984, т. 278, с. 1411.
74. Аверсон А. Э., Розенбанд В. И. Физика горения и взрыва, 1968, т. 4, № 4, с. 519.
75. Любченко В. И., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1984, т. 277, с. 1437.
76. Вилонов В. Н., Хлевной С. С. Физика горения и взрыва, 1974, т. 10, № 4, с. 512.
77. Худяев С. И. Оценка интегралов с помощью средних и некоторые их применения. Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1981.
78. Любченко В. И., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1984, т. 278, с. 915.
79. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967.
80. Зельдович Я. Б. Журн. техн. физики, 1941, с. 493.
81. Thomas P. H., Vowes P. C. Trans. Faraday Soc., 1961, v. 57, p. 2001.
82. Берман В. С., Шевцова В. М. Физика горения и взрыва, 1980, т. 16, № 3, с. 20.
83. Любченко В. И., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1983, т. 271, с. 1162.
84. Любченко В. И., Марченко Г. Н. Там же, 1982, т. 263, с. 930.

85. Любченко И. С., Любченко В. И., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 2959.
86. Любченко И. С., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 933.
87. Любченко И. С., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 601.
88. Любченко И. С., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 926.
89. Любченко И. С., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. Там же, 1981, т. 260, с. 367.
90. Любченко И. С., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. Физика горения и взрыва, 1982, т. 18, № 2, с. 36.
91. Шкадинский К. Г., Барзыкин В. В. Там же, 1968, т. 4, с. 176.
92. Берман В. С., Рязанцев Ю. С. Журн. прикл. механики и техн. физики, 1977, № 1, с. 68.
93. Любченко И. С., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. В кн.: Горение конденсированных систем. Черноголовка: 1980, с. 25.
94. Bradley H. H., Jr. NWC TR 5618, Pts. 1—3, Naval Weapons Center. China Lake, Calif., 1975.
95. Kulkarni A. K., Kumar M., Kuo K. K. Proc. XVIII JANNAF Combustion Meeting. Pasadena, 1981.
96. Зельдович Я. Б., Баренблат Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
97. Лисицкий В. И. Физика горения и взрыва, 1970, т. 6, № 2, с. 230.