

Unsteady Model of Spiral Combustion on Plane Surface

Andrey A. Markov¹ and Igor A. Filimonov²

¹*Ishlinskii Institute for Problems in Mechanics, RAS,
Moscow, 119526, Russia*

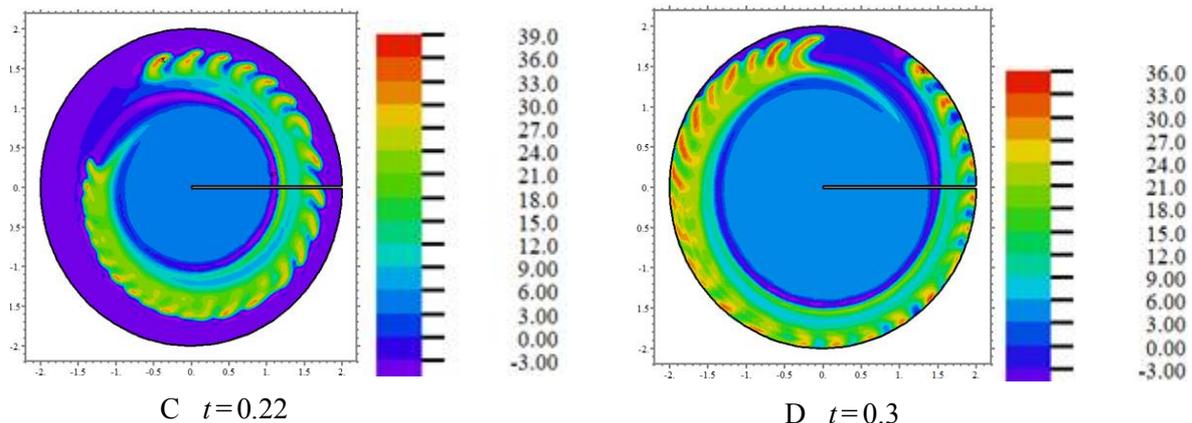
²*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science (ISMAN) RAS
Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia*

markov.ipm@yandex.ru, e_filimonov61@inbox.ru

Abstract

A two-dimensional non-stationary model of surface combustion for gas and solid phases in a porous medium is proposed with equations for the balance of heat and matter in both phases and a gas filtration equation based on Darcy's law. At the initial time, the temperature gradient, gas velocity and reagent concentration are set. On the basis of the numerical solution of the constitutive equations for a given heat exchange with the external environment, the structures of spirally unwinding combustion foci are obtained, which propagate along the boundary of the expanding parent foci. The structures of the thermal field are in the form of intermittent local heated and relatively cold combustion zones, which in some cases have the shape of saw teeth. Such a focal structure of thermal fields is characteristic of combustion at the diffusion-kinetic limit of propagation of the reaction front, namely, hot protrusions correspond to local zones of a diffusion-limited reaction, and cold protuberances correspond to local zones of a kinetically-limited reaction. The resulting spiral form of spin combustion has an analogy with the formation of fingers in the modern theory of filtration combustion

Keywords: spin combustion simulation, transient temperature modes, synthesis TiC.



Transient temperature in the spiral spin combustion in domain $0 \leq \varphi < 2\pi$, $0 < r < R_{ex}$, $R_{ex} = 2$

УДК 544.42/43

Модель нестационарного спирального горения на плоскости

А. А. Марков¹, И. А. Филимонов²

¹ ФГБУН Институт Проблем Механики им. А.Ю. Ишлинского РАН
Россия, Москва, 119526 просп. Вернадского 101, к. 1

² ФГБУН Институт Структурной Макрокинематики и Проблем Материаловедения
им. А.Г. Мержанова РАН
Россия, Московская область, г. Черноголовка 142432 ул. Академика Осипьяна, д.8
markov.ipm@yandex.ru, e_filimonov61@inbox.ru

Аннотация

Рассматривается обобщение теории Новожилова спиновое горения, в которой исследовались уравнения баланса тепла и вещества с априори заданным соотношением для орбитальной и поступательной (радиальной) скорости, шаг и размер головы спина. Эти данные находились из трансцендентных уравнений для усредненных коэффициентов теплоотвода из головы спина в исходную смесь, в зону продуктов и центр образца. В данной работе предлагается двумерная нестационарная модель поверхностного горения с уравнениями баланса тепла и вещества и уравнением фильтрации газа на основе закона Дарси. В начальный момент времени задаются градиент температуры, скорость газа и концентрация реагента. На основе численного решения определяющих уравнений при заданном теплообмене с внешней средой получены структуры спирально раскручивающихся очагов горения, которые распространяются вдоль границы расширяющегося материнского очага. Структуры теплового поля имеют вид перемежающихся локальных нагретых и относительно холодных зон горения. Подобная очаговая структура тепловых полей характерна для горения на диффузионно-кинетическом пределе распространения фронта реакции, а именно, горячие выступы соответствуют локальным зонам диффузионно-лимитируемой реакции, а холодные выступы - локальным зонам кинетически лимитируемой реакции.

Ключевые слова: численное моделирование спиновое горения, нестационарные структуры температуры.

1. Введение

Классическая теория горения [1–5] рассматривает спин как неустойчивый, двумерный режим распространения фронта соответствующей плоской волны горения, или фронтов, близких по форме к плоскому фронту. Основной причиной недостатков предыдущей, квазистационарной теории [6, 7], на наш взгляд, служит априори сделанное в ней предположение, (АП) об одинаковой скорости поступления реагирующей поверхности образца, как в материнский фронт, так и в голову спина. Из АП далее непосредственно следуют жесткие соотношения на размер головы спина, соотношение величин орбитальной и продольной скорости спина (в случае вертикально установленного карандашеобразного образца, КО) или орбитальной и радиальной скорости спина (в случае горизонтально расположенного дискообразного образца, ДО). Нетрудно понять, что, в идеале, принятое АП должно приводить к тому, что след спина, оставленный на образце после синтеза горением в таком режиме, должен покрывать поверхность образца плотным, непрерывным слоем, без каких-либо зазоров и щелей. Уже первые эксперименты [8, 9], однако, показали, что это, вообще говоря, не так, и АП

было тогда же подвергнуто критике со стороны экспериментаторов, исследовавших спиновое горение разных систем [8, 9, 10]. В работе [10] проведено экспериментальное исследование по спиновому горению гафния в азоте. В зависимости от начальной температуры поверхности образца и начального давления азота в реакционном сосуде при синтезе нитрида гафния наблюдались экспериментально одно-, двух- и трехголовые спины и два послойных режима (поверхностный и объемный). В режиме спинового горения реакционная поверхность образца, взятого в форме вертикального карандаша, не меняется и, тем самым, обеспечивает сохранение радиального потока к оси его симметрии [11]. Наоборот, реакционная поверхность дискообразного образца (ДО), установленного горизонтально, как и радиальный тепловой поток в ходе спирального спинового горения ДО, меняется кардинально. Пренебрежение изменением радиального теплового потока в квазистационарных расчетах [6, 7, 12] ведет к сильно завышенным (на ≈ 1.5 порядка) скоростям вращения, как было выявлено позже, при сравнении расчетов [12] с результатами эксперимента [10]. В то же время, вертикальные тепловые потоки: от ДО вверх, в облако всплывшего газа, и вниз, в твердую подложку с держателем, почти не меняются. Неприменимость квазистационарной теории [6,7] для описания динамических структур спинового горения, возникающих на поверхности ДО, была обнаружена и отмечена впервые в [13]. Расчеты, проведенные в представленной работе, помогли нам уже понять, при каких условиях на тепловые потоки форму и расположение образца, ДО или КО, Квазистационарная теория [6, 7] остается еще справедливой, а при каких условиях она дает уже серьезную ошибку и, определенно, не может быть использована. В двух словах, КО более предпочтителен для применения квазистационарных методов расчета [6, 7], а ДО их практически исключает и однозначно нуждается в нестационарных методах, развитых в предлагаемой здесь модели. Вихревой характер течений газа в спиновом горении [13] согласуется не только с результатами эксперимента [10] по форме и количеству возникающих динамических структур (голов спина), но и с теорией твердофазного горения [14] в целом, по типу возникающих течений газа.

1.1. НПТ и ППТ

Отметим связь спинового горения с переходными температурами каталитических реакторов, т.к. существует на наш взгляд, сильная аналогия между режимами спинового горения и, так называемым, неправильным поведением переходной температуры в каталитических реакторах, НПТ. Термин НПТ (a wrong-way transient temperature behavior [15, 16]) предпочитают использовать в американском научном сообществе, а словосочетание "спиновое горение" более привычно для российских исследователей. Причины такой разницы объясняются научными направлениями, исторически сформировавшимися в двух странах. Однако, это не значит, что в России совсем не исследовали каталитические реакторы, а в Америке никогда не изучали спиновое горение. Упоминание НПТ в каталитических реакторах [15,16] подразумевает, что существует и представление о правильном поведении переходной температуры, ППТ, в других системах, например, при окислении аммония на каталитической проволочке из платины [17]. Вероятно, здесь нужно напомнить результаты [17], чтобы лучше понять все аргументы за и против (если они есть) объединения волн переходных процессов в каталитических реакторах и спиновое горение в одну группу. Общая задача о распространении волн реакции вдоль каталитической проволоочки решена теоретически, численно и экспериментально, на примере волн окисления аммония на платиновой проволочке-катализаторе [17]. Расчеты оказались в хорошем согласии с экспериментом [17]. В любой момент времени распределение переходной температуры между горячими зонами на катализаторе (А), которые являются локальными областями диффузионно лимитируемой скорости окисления аммония, и относительно холодными зонами на катализаторе (В), которые являются локальными областями кинетически лимитируемой скорости окисления аммония, должно быть монотонным и непрерывно дифференцируемым, плавно уменьшающимся от А до В. Такое, правильное поведение переходной температуры (ППТ) на проволочке-катализаторе в

реагирующем газе неявно рассматривалось как НППТ в работах [15, 16]. Оно может быть объяснено, однако, с позиций классической теории горения [1–5] тем фактом, что при характерной для газов величине числа Льюиса: $Le \equiv 1$, полная энтальпия системы постоянна и не зависит от координат, что вызывает подобие полей концентрации и температуры

$$\rho u(H + Q \cdot a) - \frac{\lambda}{c} \left(\frac{dH}{dx} + Le Q \frac{da}{dx} \right) = \rho u H_b,$$

т.е. устанавливает жесткую линейную связь между ними: $H_b = H_0 + Qa_0$. Наоборот, при числе Льюиса $Le \approx 0$, характерном для гетерогенных реакций (см. ниже о разных проволоках-катализаторах в потоке реагирующего газа), подобия нет и энтальпия (переходная температура) не зависит от концентраций. В итоге, формируется избыток энтальпии и возникает немонотонное, неправильное распределение переходной температуры, или НППТ, по определению [15, 16].

1.2. Эффект химической реакции на распределение переходной температуры и отрицательного температурного коэффициента задержки самовоспламенения (ОТК)

В отличие от платины (образующей термически легко распадающийся промежуточный PtO₂, не влияющий на период самовоспламенения), палладиевая проволока или лента образует относительно более устойчивый промежуточный продукт на своей поверхности при использовании ее в качестве катализатора для самовоспламенения углеводородных и углеводородно-воздушных смесей [18]. В итоге, нарушается тепловой и механический (диффузионный) контакт с катализатором и возникает задержка самовоспламенения газовой смеси. Самовоспламенение становится двухступенчатым [18] и более длительным по времени, с отрицательным температурным коэффициентом периода самовоспламенения (ОТК). Концепция ОТК, в принципе, не противоречит объяснению НППТ с позиции избытка энтальпии для чисел Льюиса разной величины [5], которое мы привели выше, она просто оперирует другими терминами, нежели энтальпия и подобие полей концентрации и температуры

2. Результаты моделирования. Обсуждение

Моделирование спинового горения, показанного на рис. 1–7, проведено методом конечных элементов, ранее успешно примененного в моделировании процессов горения в химических реакторах синтеза микронных и субмикронных порошков [19].

Результаты численных расчетов, проведенных нами в рамках предложенной модели, и выполненных для термически тонкого горизонтального, пористого диска из смеси титана с углеродом, с малым отношением толщины к диаметру (5 : 50) и без учета вертикальных распределений по нему (как и предполагалось ранее в [20]) представлены на рис. 1–7 для

$$\zeta_{pore} = Re \cdot \chi \left(\frac{r_{pore}}{R_b} \right)^2, \quad Pe_T = 100 \text{ и } Pe_T = 10^4, \quad \zeta_{pore} = 0.25, 4 \dots$$

В предлагаемой работе мы рассматриваем синтез карбида титана [21] в режиме спинового горения: $Le \ll 1$, $Ze = 6.03$, $T_{ad} = 3300$ К. Рассматривается обобщение теории Новожилова спинового горения на нестационарные режимы распространения процесса, не использующее никаких АП

Хорошо известно [1–5, 22], что уравнения, описывающие распространение плоской гетерогенной волны, эквивалентны уравнениям теории теплового взрыва (ТВ) [24–29]. То же самое касается уравнений спинового горения, представленных выше. Как спиновое, так и плоское гетерогенное горение соответствует НППТ [15, 16] и переходные температуры, превышающие адиабатические величины, обычно достигаются в ходе их проведения. Однако,

не все системы, реагирующие в режиме ТВ, проявляют НПТ [15,16]. Только двухфазные системы, содержащие фазы с сильно различающимися теплоемкостями (и $Le \ll 1$), проявляют действительно НПТ [15, 16]. Переходная же температура окисления аммония на платиновой проволочке [17] ($Le = 1$ вдоль проволоки) уменьшается гладко и монотонно от горячих областей на проволочке до относительно более холодных областей на ней же, т.е. проявляет ППТ. То же самое относится к окислению водорода на никелевом кольце [23].

Основной целью предлагаемой модели является изучить нестационарные структуры спиновое горения, не накладывая априорные ограничения теории Новожилова. Предлагается двумерная нестационарная модель поверхностного горения с уравнениями баланса тепла и вещества и уравнением фильтрации газа на основе закона Дарси, которая позволила нам успешно и в разумные сроки достичь поставленную цель.

3. Теоретический анализ

Безразмерные переменные. Рассматривается нестационарное спиральное горение на плоской поверхности. Процессы в толщине слоя пренебрегаются. Это допущение принималось в работах [1, 2]. Используются безразмерные переменные (отмечены тильдой)

$$\rho_0 = \rho_{air} = 0.4 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}, \quad \lambda_0 = \lambda_{air} = 0.06 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}, \quad \tilde{\kappa}_0 = \frac{\kappa_0 t_0 A}{c_p \rho_0 V},$$

$$c_p = C_{p,air} = 1114 \text{ (J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}, \quad v_{air} = 9.7 \times 10^{-5} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}, \quad \zeta_{pore} = f(\text{Re}, \chi) \left(\frac{r_{pore}}{R_b} \right)^2,$$

$$\text{Re} = \frac{l_0^2}{t_0 v_{air}}, \quad \text{Pe}_T = \frac{l_0^2 \rho_0 c_p}{t_0 \lambda_0}, \quad \text{Pe}_1 = \frac{l_0^2}{t_0 D_0}, \quad \tilde{r} = \frac{r}{R_b}, \quad p_0 = \zeta_{pore} \rho_0 u_0^2$$

Здесь $R_b = 8.6 \times 10^{-3}$ (m) – радиус инициации горение в области моделирования; $0 \leq \varphi < 2\pi$, $0 < r < R_{ex}$, $R_{ex} = 2R_b$ и $R_{ex} = 4R_b$; $t_0 = 2$ (s) – характерное время; $u_0 = 5 \times 10^{-3}$ (m/s) – характерная скорость; χ – пористость; $\rho_0 = \rho_{air} = 0.4 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$, $\lambda_0 = \lambda_{air} = 0.06 \text{ (W/m/K)}$ – характерные величины плотности и теплопроводности; $c_p = C_{p,air} = 1114 \text{ (J/kg/K)}$ – характерная теплоемкость газа, r_{pore} – радиус поры; $v_{air} = 9.7 \times 10^{-5} \text{ (m}^2/\text{s)}$ и ρ_g – кинематическая вязкость и плотность газа. Температура находится по формуле $T_g = T_0 (1 + \beta \tilde{T}_g)$; $\beta = RT_0/E$ – безразмерный параметр, характеризующий энергию активации; $\gamma = c_p T_0 \beta / Q$ – число Зельдовича [1], R, E, Q – газовая постоянная, энергия активации, тепловой эффект горения; давление газа $p = \rho_g T_0 (1 + \beta \tilde{T}_g)$; ζ_{pore} – коэффициент проницаемости, зависящий от пористости в законе Дарси [34]; c – концентрация реагента; k – константа скорости реакции горения; α_{ex} – безразмерный коэффициент теплообмена; λ_g – коэффициент теплопроводности; Re – число Рейнольдса; Pe_T – тепловое число Пекле; индекс *air* относится к параметрам для воздуха при нормальных условиях; T_{ex}, T_{in} – температура инициации горения и внешняя температура.

3.1. Базовые уравнения

$$\rho_g \cdot \left[\left(\frac{\partial T_g}{\partial t} \right) + v \left(\frac{\partial T_g}{r \partial \phi} \right) + u \left(\frac{\partial T_g}{\partial r} \right) \right] = \frac{1}{\text{Pe}_T} \cdot \Delta T_g + Q \cdot k \cdot c \cdot \exp \left[- \frac{1}{\beta T_g} \right],$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = -k \cdot c \cdot \exp \left[- \frac{1}{\beta T_g} \right], \quad \rho_g \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right) + \zeta_{pore} \frac{\partial p}{\partial r} = 0, \quad \rho_g \frac{\partial v}{\partial t} + \zeta_{pore} \frac{\partial p}{r \partial \phi} = 0,$$

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + v \left(\frac{\partial \rho_g}{r \partial \phi} \right) + u \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial r} \right) = 0, \quad p = \rho_g (1 + \beta T_g)$$

3.2. Граничные и начальные условия

В начальный момент времени задаются градиент температуры, скорость газа и концентрация реагента. На внешней границе условия свободного теплообмена с внешней средой. Ставятся условия периодичности.

$$f(t, r, 0) = f(t, r, 2\pi), \quad f = T_g, u, v, p, \quad r = R_b, \forall \phi: \frac{1}{\text{Re}_T} \cdot \nabla T_g = \alpha_{ex} (T_{ex} - T_g),$$

$$t = 0, (x, y) \in G_{in}: T_g = T_{in}, \quad G_0 = \{0 < r \leq r_0, \forall \phi\}, \quad G_b = \{0 < r \leq R_b, \forall \phi\},$$

$$G_{in} = \left\{ r_0 < r \leq r_0 + s, 0 \leq \phi \leq \frac{\pi}{2} \right\}, \quad v(0, x, y) = V_0, \quad u(0, x, y) = U_0, \quad t = 0, (x, y) \in \frac{G_b}{G_{in}}: T_g = -\frac{1}{\gamma}$$

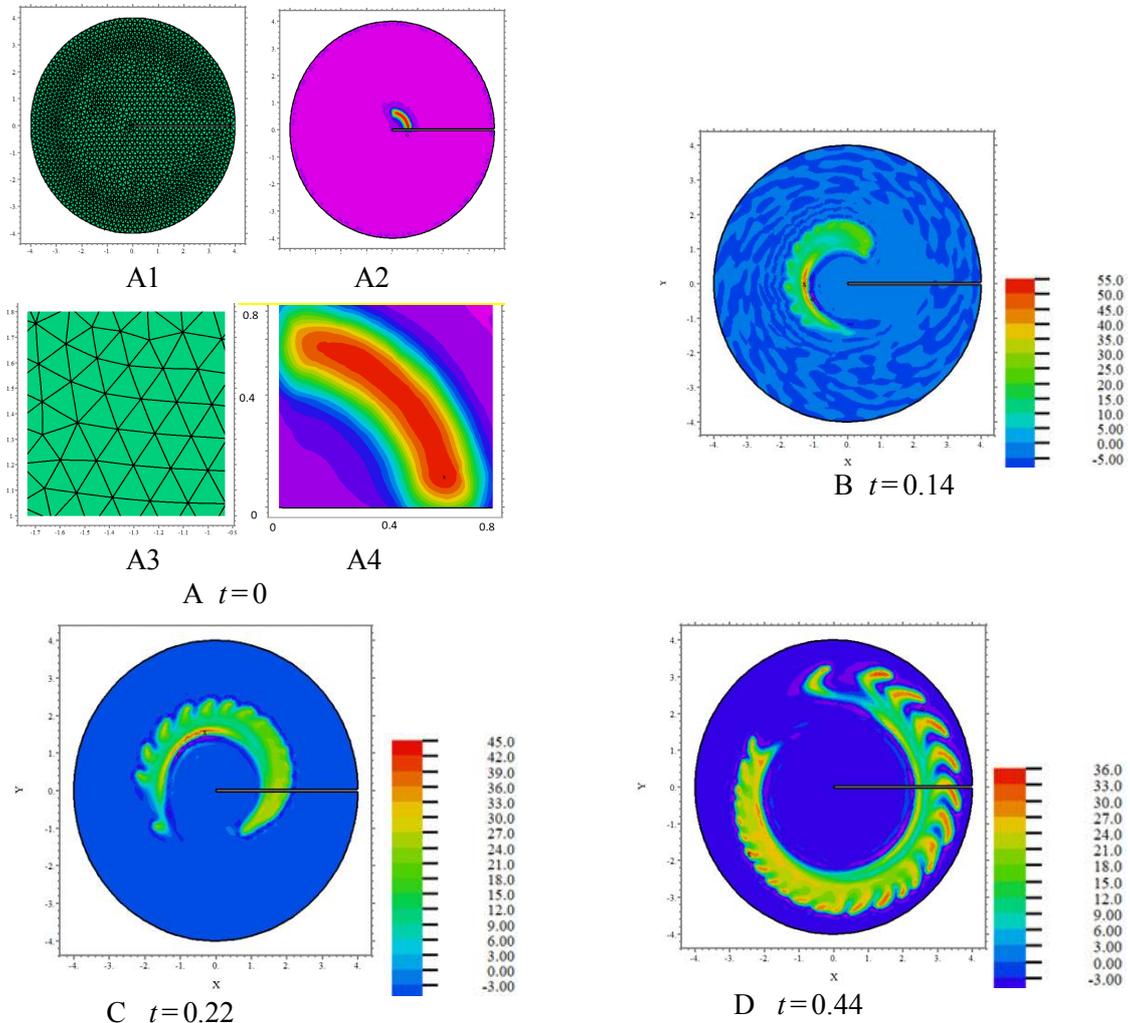


Рис. 1. Динамика температурного поля закрученного спиновое горения при $\text{Re}_T = 100$ в области $0 \leq \phi < 2\pi$, $0 < r < R_{ex}$, $R_{ex} = 4$; $s = R_{ex}/16$, $r_0 = R_{ex}/8$, $U_0 = 1$, $V_0 = -5$, $\zeta_{pore} = 4$. Рисунки A1 и A3 иллюстрируют распределение расчетных ячеек во всей расчетной области и характерную структуру ячеек. На рис. A2 и A4 показано начальное поле температуры в расчетной области и в области инициации горения

Рисунок 1 представляет формирование во времени двухголового спина, который вращается по часовой стрелке и перемещается к внешней границе. На рис. 1, D иллюстрируется пилообразная структура фронта горения. На рис. 1 представлена динамика спинового возгорания в последовательные моменты времени $t = 0$, $t = 0.14$, $t = 0.22$, $t = 0.44$. Как можно заметить из рис. 1, одноголовый спин, первоначально инициированный неоднородным по температуре поджигом, со временем трансформируется в двух- и трехголовый комплекс очагов. Эти очаги перемещаются по периферии реагирующего образца (двухголовый и трехголовый спины). Появление подобных двух и трехголовых спинов было подтверждено и зарегистрировано экспериментально при синтезе HfN в режиме спинового горения [10]. Отметим формирование пилообразной структуры фронта горения, состоящей из высокотемпературных языков (выступов), которые чередуются с относительно холодными зонами аналогичной формы. Эта структура особенно отчетливо видна на рис. 1, D, к моменту времени $t > 0.44$.

Динамика спинового возгорания в различные моменты времени: $t = 0.1$, 0.2 , 0.3 , 0.4 , 0.5 , 0.6 иллюстрирует процесс трансформирования одноголового спина. Одноголовый спин, инициированный в начальный момент времени неоднородным распределением температуры, в моменты времени $t = 0.2$, 0.3 трансформируется в двух- и трехголовый комплекс очагов. Эти очаги далее движутся, как целое (кластер), совместно, по периферии зоны поджига образца. Появление подобных двух и трехголовых спинов было подтверждено и зарегистрировано экспериментально ранее, еще при исследовании синтеза нитрида гафния в режиме спинового горения [10] и, несколько позже, численно (только двухголовый спин [11]). Тем не менее, в то время уровня понимания исследовавшихся процессов и совокупности лишь результатов [10, 11] оказалось, по-видимому, не достаточно, чтобы усмотреть в установленных фактах закономерность спинового горения. Понимание закономерности пришло реально только сейчас, когда нестационарную задачу о распространении спина мы рассмотрели и решили численно в достаточно широком диапазоне параметров Пекле и результаты сопоставили как с экспериментом, так и с теорией динамического упорядочивания сложных систем.

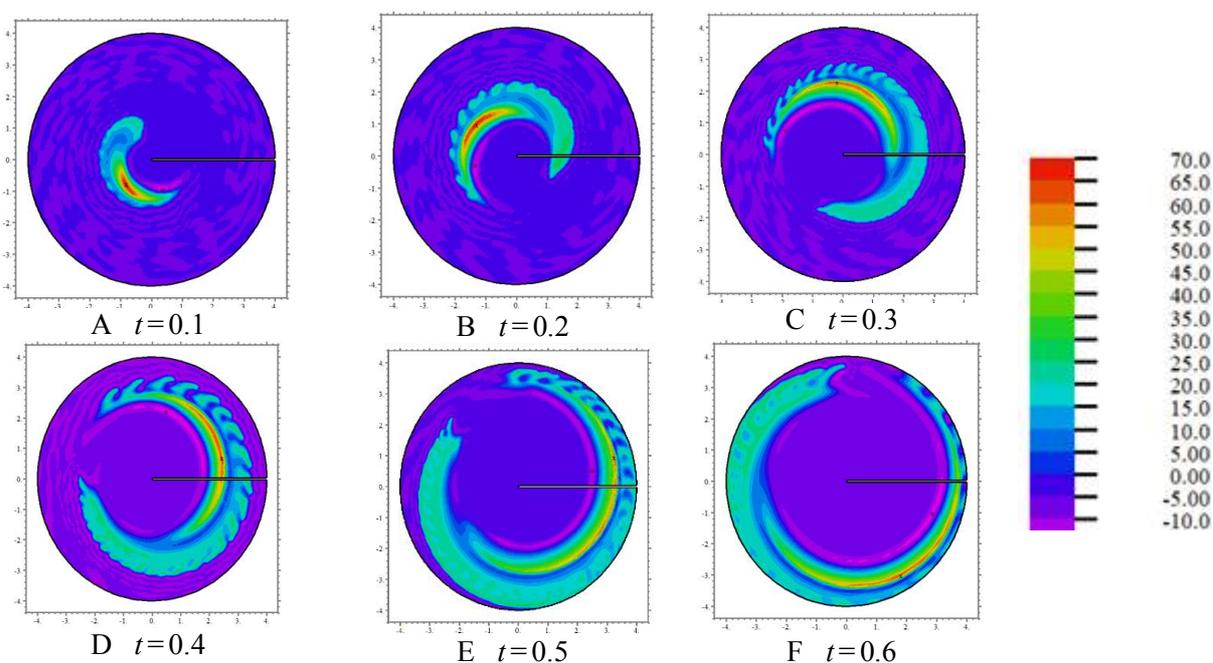


Рис. 2. Температурные поля в моменты времени $t = 0.1$, 0.2 , 0.3 , 0.4 , 0.5 , 0.6 при спиновом горении в области $0 \leq \varphi < 2\pi$, $0 < r < R_{ex}$, $R_{ex} = 4$, $U_0 = 10$, $V_0 = -50$, $\zeta_{pore} = 4$, $Pe_T = 10^4$

На рис. 2, B–E показано образование и развитие ячеистой структуры фронта горения с чередующимися зонами локального максимума температуры. Со временем фронт горения

приближается к внешней границе и отдает тепло в окружающую среду. На рис. 2, F демонстрируется фронт горения вблизи внешней границы. Рисунок 2 в целом иллюстрирует азимутально-радиальное распределение температуры в ходе спинового горения. Анализ этого распределения и его влияния на дальнейший ход горения приводит к заключению о неправомерности предположения квазистационарной теории [6, 7, 12] о пренебрежимо малом влиянии радиальных градиентов температуры на распространение спина (в дискообразном образце). Показано, что со временем двухголовый спин может превратиться в пилообразную структуру (ПС) с перемежающимися локальными полями относительно более высокой и низкой температуры (поля диффузионно и кинетически лимитируемой реакции). По мнению авторов, полученная ПС является двумерным аналогом одномерных волн каталитических реакций, наблюдавшихся на пирофорных проволочках в потоке реакционноспособного газа и более сложных очаговых наноструктур, возникающих при самовоспламенении пирофорных металлов в газообразном окислителе [16].

На рис. 3 представлено влияние начальной закрутки на распространение спина. При малой закрутке (рис. 3, А) доминирует кондуктивный механизм теплопередачи и область первоначального тепловыделения расширяется по всем направлениям. С ростом закрутки (рис. 3, В и 3, С) видно формирование перемежающихся областей с локальными максимумами температуры, причем при умеренной закрутке (рис. 3, В) можно отметить наиболее прогретую зону в расширяющемся ядре спина, однако с ростом закрутки (рис. 3, С) наиболее прогретыми оказываются локальные зоны в перемежающихся областях.

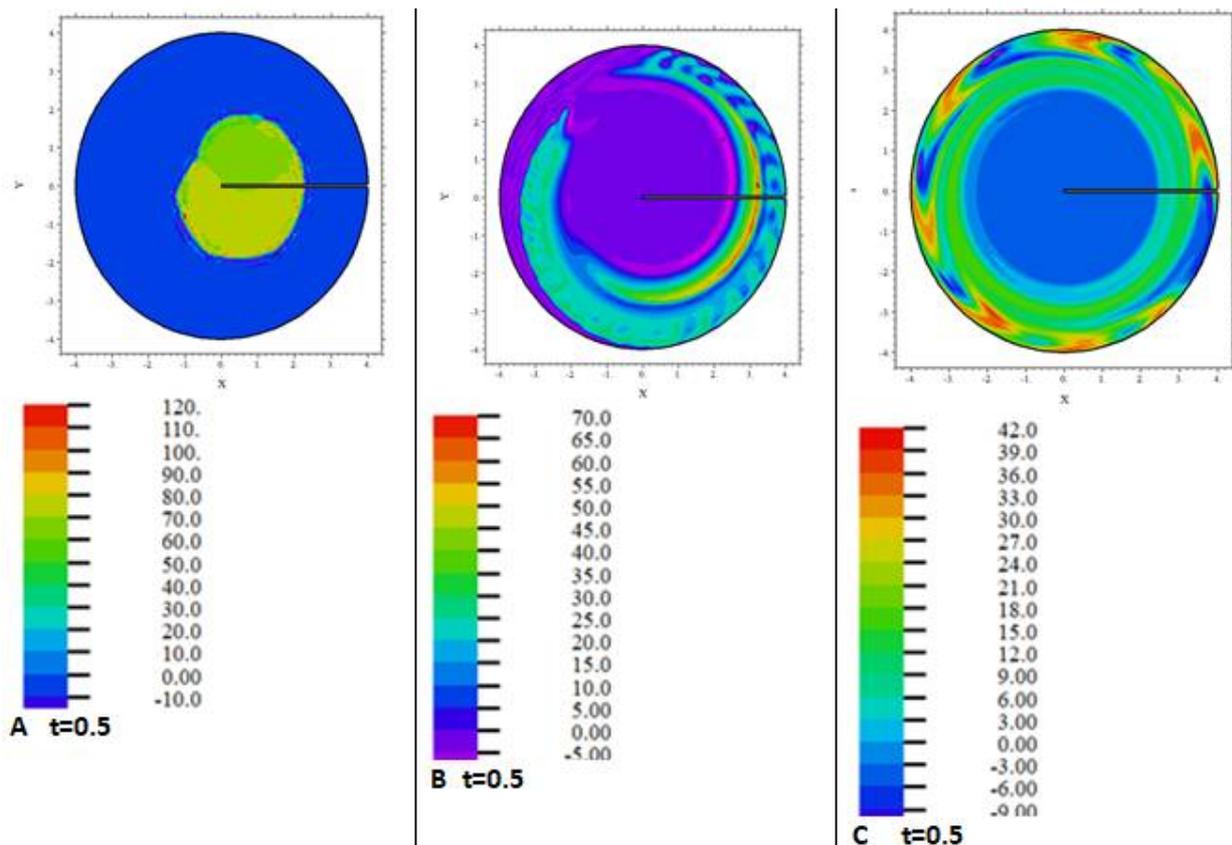


Рис. 3. Влияние начальной скорости $t = 0.5$, $\zeta_{pore} = 4$, $Re_T = 10^4$, (A) $U_0 = 1$, $V_0 = -5$; (B) $U_0 = 10$, $V_0 = -50$; (C) $U_0 = 10$, $V_0 = -200$ на развитие спинового горения в области, $0 \leq \varphi < 2\pi$, $0 < r < R_{ex}$, $R_{ex} = 4$

Влияние параметра ζ_{pore} на структуру перемежающихся температурных полей иллюстрируется на рис. 4, где результат расчета относится к сравнительно малым величинам параметра. Можно отметить более высокую скорость движения раскручивающегося спина и большее число перемежающихся горячих зон при больших ζ_{pore} рис. 3, С и рис. 4.

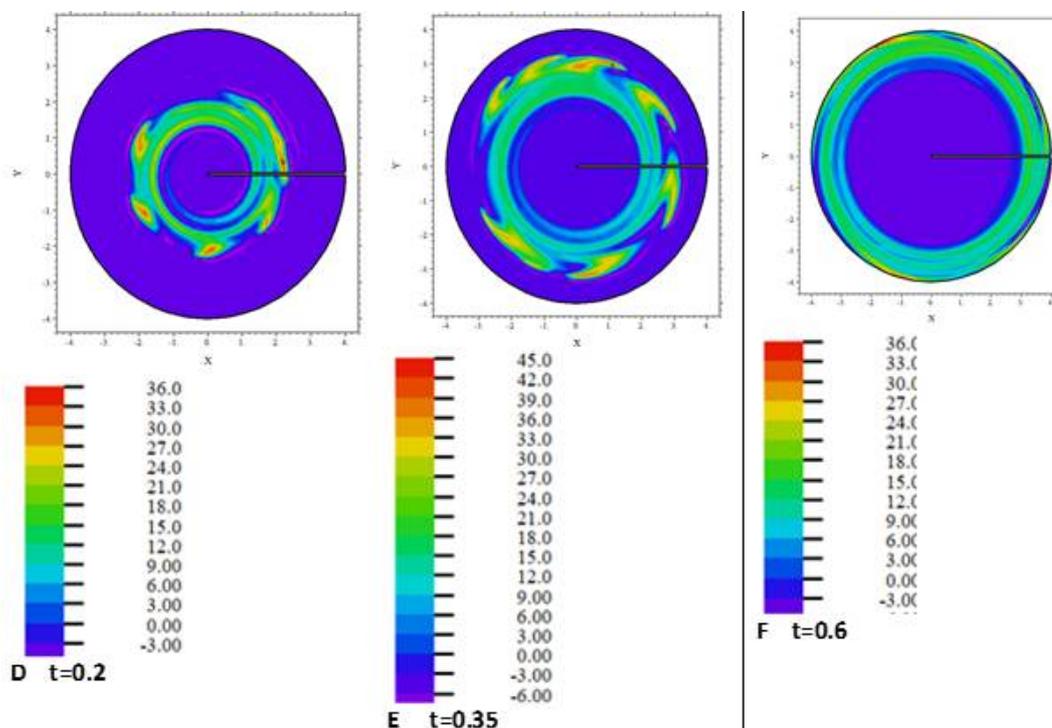


Рис. 4. Появление и эволюция перемежающихся структур в области $0 \leq \varphi < 2\pi$, $0 < r < R_{ex}$, $R_{ex} = 4$ при $\zeta_{pore} = 0.25$, $U_0 = 10$, $V_0 = -200$, $Re_T = 10^4$

Распространение двухголового спина, движущегося по часовой стрелке в моменты времени $t=0.2$ и $t=0.35$, позволяет утверждать, что со временем двухголовый спин может превратиться в структуру с перемежающимися локальными полями относительно более высокой и низкой температуры (поля диффузионно и кинетически лимитируемой реакции).

Результаты моделирования на рис. 2–5 демонстрируют развитие спирального спиновое горения при удалении от ядра инициации горения. На внешней границе происходит свободный теплообмен с холодной внешней средой. Показано, что со временем двухголовый спин может превратиться в структуру с перемежающимися локальными полями относительно более высокой и низкой температуры (поля диффузионно и кинетически лимитируемой реакции, соответственно).

Моделирование спинового горения показывает т.н. "Неправильное" поведение переходной температуры. Заметим, что ненормальное или неправильное поведение переходной температуры не является исключительной характеристикой только каталитических реакторов [15, 16]. Например, спирально движущиеся горячие зоны, как и НПТ, наблюдается при гетерогенном самовоспламенении пирофорных металлов и объясняется авторами как следствие отрицательного температурного коэффициента задержки самовоспламенения, ОТК [18]. Влияние ОТК выявлено при изучении процесса поджига углеводородов и углеводород-воздушных смесей, наблюдался при очень низких температурах [18] (ниже 850 К). Дискуссия о кинетике самовоспламенения в этих условиях продолжается, Одно из объяснений [18] заключается в образовании нанометрических островков устойчивого промежуточного продукта на активном катализаторе, таком, как палладиевая проволока (PdO) и увеличением, тем самым, периода самовоспламенения газовой смеси. На неактивных катализаторах, типа Pt проволоки в углеводородных и углеводородно-воздушных смесях промежуточный продукт

окисления (PtO_2) неустойчив, быстро распадается при температурах, превышающих 500°C , эффект ОТК не проявляется. Переходная температура в голове спина тоже распределена не монотонно [11] и превышает, как адиабатическую температуру, так и температуру продуктов реакции [11]. Условия НПТ, сформулированные в [15, 16], полностью действительны и для спинового горения. Подобные условия сохраняются также для сцинтилляционных волн, сопровождающих безгазовое горение [30]. Таким образом, в соответствии с литературой, НПТ представляется общим атрибутом реакций не только в каталитических реакторах [15, 16], но и в спиновом горении, при самовоспламенении пирофорных металлов [18], и в других реакционных системах, упомянутых выше. Несмотря на тот факт, что предположение [6, 7] о пропорциональности размера головы спина и толщины зоны прогрева в материнской волне не выполняется в общем случае, некоторые квазистационарные результаты [6, 7, 12] находятся в хорошем согласии с выводами, сделанными на основе детального трехмерного моделирования спина [11]. Это относится, например, к радиальному тепловому потоку из головы спина к оси вертикально расположенного карандашеобразного образца (КО), который сохраняется (в пределах точности расчетов [11]). Вертикальные же тепловые потоки с торцов такого КО: вверх, в облако всплывающего газа, и вниз, в поддерживающую подложку, значительным образом меняются.

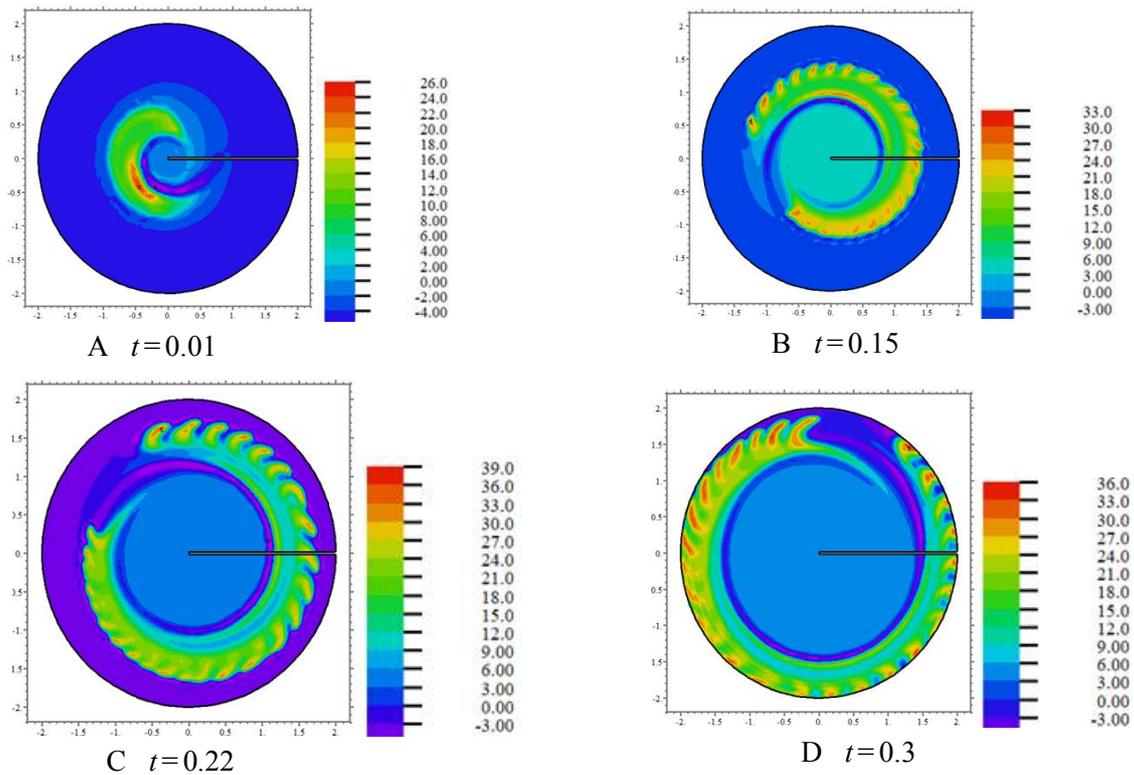


Рис. 5. Динамика температуры в области $0 \leq \varphi < 2\pi$, $0 < r < R_{ex}$, $R_{ex} = 2$, $\zeta_{pore} = 4$ закрученного горения на плоскости, $U_0 = 10$, $V_0 = -50$, $Re_T = 10^4$

В данной работе использовались сетки, содержащие $N_{cel} = 13233$ и $N_{cel} = 52927$ расчетных ячеек. Иллюстрируется влияние числа расчетных ячеек на точность моделирования. Представленные данные расчетов на рис. 6 и рис. 7 показывают достаточно слабую зависимость результатов от размеров ячеек. Демонстрируется близкая скорость движения двухголового спина при различных сетках. Можно отметить различие в мелких структурах (высоко-частотной части спектра), что естественно при уменьшении размеров расчетных ячеек. Примененные здесь нами методы численных расчетов были успешно апробированы для течений в порах микронного и субмикронного размера [19]. Кинетические параметры, использованные в приведенных расчетах, соответствовали данным по синтезу карбида титана горением [21].

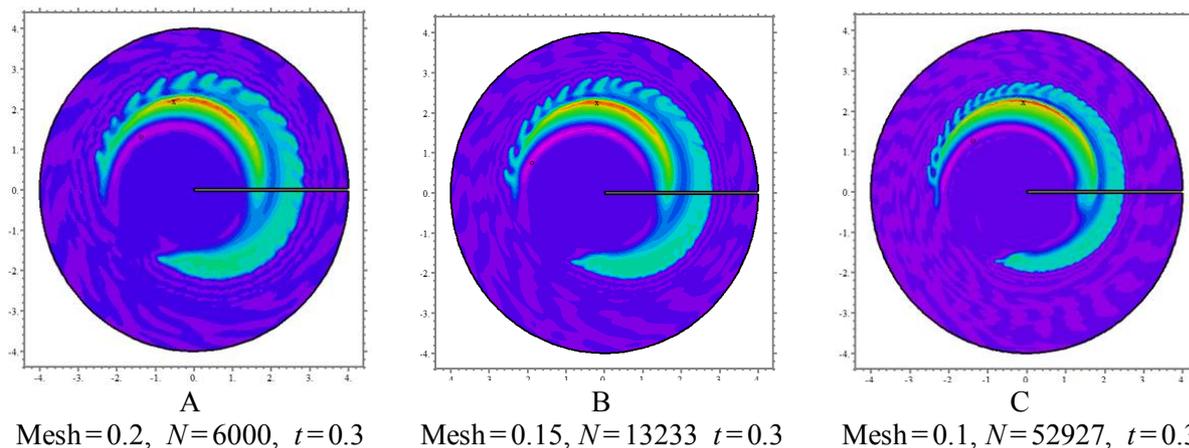


Рис. 6. Сравнение температуры в момент времени $t=0.3$ при различном числе расчетных ячеек: $N_{cel} = 6000$, $N_{cel} = 13233$, $N_{cel} = 52927$ (рис. 6, А, рис. 6, В и рис. 6, С, соответственно) в области $0 \leq \varphi < 2\pi$, $0 < r < R_{ex}$, $R_{ex} = 4$, закрученного горения на плоскости $U_0 = 10$, $V_0 = -50$, $Re_T = 10^4$, $\zeta_{pore} = 4$

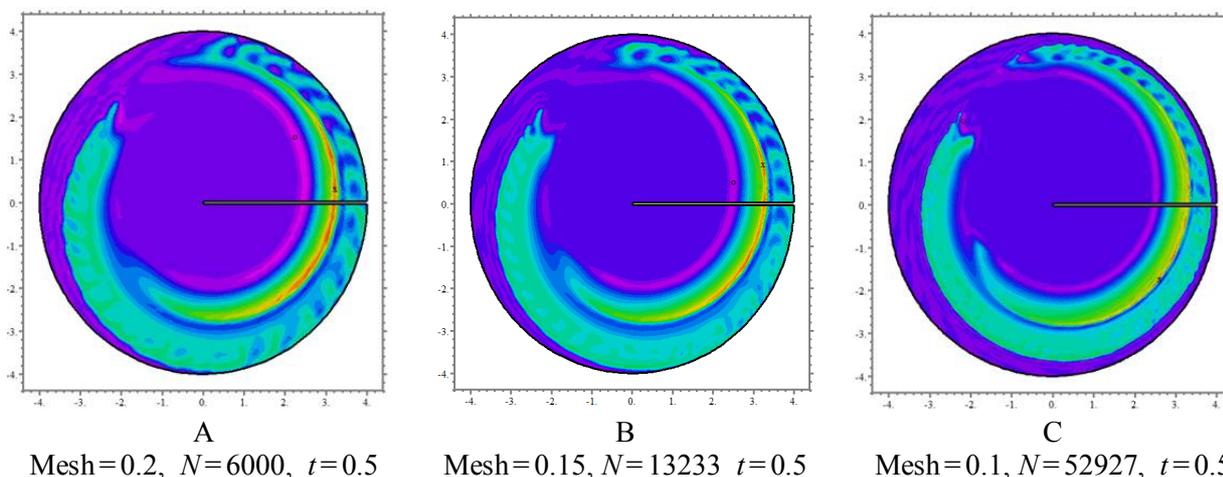


Рис. 7. Сравнение температуры в момент времени $t=0.5$ при различном числе расчетных ячеек: $N_{cel} = 6000$, $N_{cel} = 13233$, $N_{cel} = 52927$ (рис. 7, А, рис. 7, В и рис. 7, С, соответственно) в области $0 \leq \varphi < 2\pi$, $0 < r < R_{ex}$, $R_{ex} = 4$, закрученного горения на плоскости, $U_0 = 10$, $V_0 = -50$, $Re_T = 10^4$, $\zeta_{pore} = 4$

Заключение

На основе численного решения определяющих уравнений при заданном теплообмене с внешней средой получены структуры спирально раскручивающихся очагов горения, которые распространяются вдоль границы расширяющегося материнского очага.

Структуры теплового поля имеют вид перемежающихся локально нагретых и относительно холодных зон горения. Подобная очаговая структура тепловых полей характерна для горения на диффузионно-кинетическом пределе распространения фронта реакции, а именно, горячие выступы соответствуют локальным зонам диффузионно лимитируемой реакции, а холодные выступы – локальным зонам кинетически лимитируемой реакции.

По мнению авторов, полученная структура температурных полей является двумерным аналогом одномерных тепловых волн каталитических реакций, наблюдавшихся на каталитических проволочках в потоке реакционноспособного газа [17] и более сложных очаговых наноструктур, возникающих при самовоспламенении пирофорных металлов в газообразном окислителе [18]. Ранее [13] мы установили в целом вихревой характер газодинамических течений, возникающих в ходе синтеза карбида титана при умеренных температурах, исследо-

вали влияние вихревых начальных условий (НУ) на закономерности подобного синтеза горением в диапазоне умеренных тепловых чисел Пекле, $Pe \leq 100$, что соответствовало базовым результатам общей теории твердофазного горения [14]. В представленной работе мы продолжили изучение спинового горения на примере синтеза карбида титана и с использованием кинетических данных об его синтезе [21], с применением детального численного анализа в более широком диапазоне чисел $Pe = 10^2 \div 10^4$. В итоге, нам удалось выявить тонкую структуру распространяющегося по образцу спирально раскручивающегося очага горения в широком диапазоне параметров. Показано появление во фронте тонких перемежающихся между собой ламеллообразных температурных выступов,двигающихся вдоль границы расширяющегося материнского очага и создающих специфическую, пилообразную структуру фронта, ПС, характерную для горения на диффузионно-кинетическом пределе распространения фронта реакции. Где горячие выступы – локальные области диффузионно лимитируемой реакции, холодные выступы – локальные области кинетически лимитируемой реакции. Обнаруженный нами в расчетах и экспериментах порядок возникновения нестационарных структур в ходе инициирования спинового горения на диске или цилиндре согласуется с представлениями об установлении динамического порядка в поведении сложных систем [31], но, в отличие от [31], описывает не поведение живых клеток или популяций организмов, а кластеризацию и синхронизацию в неживой природе, и этим представляет особую ценность в плане дальнейших исследований, как наших, так и других исследователей. Соответственно, мы можем утверждать, что спиновое горение в неживой природе может быть по праву отнесено к сложным системам и имеет сходное с этими системами динамическое поведение. Полученные результаты и разработанная модель будут использованы нами в дальнейшем для построения теории электроискрового плазменного синтеза материалов [32].

Благодарности и ссылки на гранты

Работа А.А. Маркова выполнена по теме государственного задания № госрегистрации АААА-А20-120011690135-5. Работа И.А. Филимонова выполнена в рамках государственного задания ИСМАН (тема 44.1)

Литература

1. Зельдович Я.Б., Либрович В.Б., Баренблатт Г.И., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. Москва. Наука. 1980, 478 с.
2. Buckmaster J.D. and Ludford G.S.S. Theory of Laminar Flames. Cambridge University Press 1982, 265 p.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике Наука (Изд. 3-е, испр. и доп.), 1987, 491 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. Теоретическая физика, Т. 6. М. Наука. 1986, 733 с..
5. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с.
6. Novozhilov V.V. The theory of surface spin combustion. Pure&Appl. Chem, 1993, Vol.65, pp. 309–316.
7. Novozhilov V.V. Quasistationary theory of spiral combustion regime. Internat. J. SHS, 1993, Vol. 2, No. 3, pp. 207–213.
8. Струнина А.Г., Дворянкин А.В. Влияние тепловых факторов на нестабильное горение термитовых систем. // ДАН. 1981. Т. 260, № 65. С. 1185–1188.
9. Dvoryankin, A.V., Strunina A.G., Merzhanov, A.G. Trends in the spin combustion of termites. Combustion, Explosion and Shock Waves, vol. 18, 1982, pp. 134–139.
10. Vadchenko, S.G., Filimonov, I.A. Wave combustion modes of hafnium in nitrogen// Comb. Explos. & Shock Waves, Vol. 35, issue 2, 1999, pp.155–161.

11. Ивлева Т.П., Мержанов А.Г. Трехмерные спиновые волны безгазового горения // ДАН. 2000. Т. 371, № 6. С. 753–758.
12. Filimonov I.A., Kidin N.I., Mukasyan A.S. The effect of infiltration and reactant gas pressure on spin combustion in a gas-solid system. Proc. of the Combustion Institute, Vol.28, 2000, pp. 1421–1429.
13. Markov A.A, Filimonov I.A. Effect of Initial Conditions and Numerical investigation of instability Developed During Synthesis of TiC Via Vortex Combustion at Moderate Temperatures//Key Engineering Materials, Vol. 887, 2021, pp.591–596.
14. Whitney S.E., Viljoen H.J. Natural Convection and Solid Phase Combustion (2003)// Papers in Reaction Kinetics. Paper 6// Chemical Engineering Communications, 190, 2003, 393–430.
15. Chen Kai, Martirosyan Karen S. and Luss Dan. Hot Zones Formation during Regeneration of Diesel Particulate Filters. AIChE Journal, Vol.57, No. 2, 2011, pp. 497–503.
16. Nguyen Hoang, Harold Michael P., Luss Dan. Optical frequency domain reflectometry measurements of spatio-temporal temperature inside catalytic reactors: Applied to study wrong-way behavior. Chem. Eng. J., 2013, pp. 312–317.
17. Barelko V., Kurochka I.I., Merzhanov A.G., Shkadinskii K.G. Investigation of travelling waves on catalytic wires. Chem. Eng. Sci., Vol. 33, pp. 805–811. Pergamon Press Ltd. 1978, printed in Great Britain.
18. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I. Initiation and Flame Propagation in Combustion of Gases and Pyrophoric Metal Nanostructures. Springer. Fluid Mechanics and its Applications, Vol.123, 2021. ISBN 978-3-030-57890-9 ISBN 978-3-030-57891-6 (eBook).
19. Марков А.А. О модели синтеза титаната бария в трех-зонном реакторе с эффектами теплового и концентрационного расширения //Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2021. Т. 22, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-1/articles/924/>
20. Ивлева, Т. П., Мержанов, А. Г., Шкадинский, К. Г. Математическая модель спинового горения, // ДАН, Т. 239, № 5, 1978, С. 1086–1088.
21. Dunmead S.D., Readey D.W., Semler C.E., Hol J.B. Kinetics of Combustion Synthesis in Ti-C and Ti-C-N Systems. J. American Ceramic Society, Vol. 72, issue 12, 1989, pp. 2318–2324.
22. Filimonov I.A. The effect of radiation on the combustion wave propagation in a heterogeneous system//27th Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1998, pp. 2441–2450.
23. Lane S.L. and Luss D. Rotating Temperature Pulse During Hydrogen Oxidation on a Nickel Ring//Phys. Rev. Lett., Vol. 7, No. 6, 1993, pp. 831–833.
24. Liu T.-Yu., Campbell A.N., Hayhurst A.N., Cardoso S.S., Effects of natural convection on thermal explosion in a closed vessel. Phys. Chem. Chem. Phys. Vol. 10, 2008, pp. 5521–5530.
25. Filimonov V. Y. Thermal explosion in homogeneous mixtures – a novel approach to analysis // Combustion Theory and Modelling. 2015. Vol. 19, No. 2. pp. 260–277. doi.org/10.180/13647830.2015
26. Filimonov V. Y., Thermal modes of bimolecular exothermic reactions: Concentration limits of ignition// Combustion and Flame Vol. 161, 2014, pp. 1172–1179.
27. Filimonov V. Y., Koshelev K. B. Non-Isothermal Solid Phase Diffusion in Activated Powder Mixtures. Thermal Regimes and Critical Conditions. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 44, 2019. [doi:10.1002/prop.201800086](https://doi.org/10.1002/prop.201800086)
28. Loginova, M., Sobachkin, A., Sitnikov, A., et.al. Synchrotron *in situ* studies of mechanical activation treatment and γ -radiation impact on structural-phase transitions and high-temperature synthesis parameters during the formation of γ -(TiAl) compound// J. Synchrotron Rad. Vol. 26, 2019, pp. 1671–1678. <https://doi.org/10.1107/S1600577519010014>
29. Novozhilov V. Effects of initial and boundary conditions on thermal explosion development. AIP Conference Proceedings, 1798, 020114, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.4972706>
30. Mukasyan J.A.S., Rogachev A.S. Discrete reaction waves: Gasless combustion in powder reaction mixtures//Progr.Energ.Comb.Sci. Vol. 34, 2008, pp. 377–416.

31. Manrubia S.C., Mikhailov A.S., Zanette D.H. "Emergence of Dynamical Order. Synchronization Phenomena in Complex Systems". World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2004, 359 p.
32. Cinert Jakub. Study of mechanisms of the Spark plasma Sintering technique. PhD theses, Prague, 2018, 104 p.

References

1. Zel'dovich, Ja. B., Librovich, V. B., Barenblatt, G. I., Mahviladze, G. M., *Matematicheskaja teorija gorenija i vzryva* (Mathematical theory of Combustion and Explosion), Moskva, Nauka, 1980, 478 p. (in Russian).
2. Buckmaster, J. D. and Ludford, G. S. S., *Theory of Laminar Flames*, Cambridge University Press, 1982, 265 p.
3. Frank-Kameneckij, D. A., *Diffuzija i teploperedacha v himicheskoj kinetike Nauka (Izd. 3-e, ispr. i dop.)* (Diffusion and Heat transfer in Chemical Kinetics), Moskva, Nauka, 1987, 491 p. (in Russian).
4. Landau, L. D., Lifshic, E. M., *Gidrodinamika, Tom VI, Teoreticheskaja fizika* (Hydrodynamics, Vol. VI. Theoretical Physics), Moskva, Nauka 1986, 733 p. (in Russian).
5. Merzhanov, A. G., Mukas'jan, A. S., *Tverdoplamennoe gorenie* (Solid-flame Combustion), M.: Torus Press, 2007, 336 p. (in Russian).
6. Novozhilov, B. V., "The theory of surface spin combustion," *Pure&Appl. Chem.*, Vol. 65, 1993, pp. 309–316.
7. Novozhilov, B. V., "Quasistationary theory of spiral combustion regime," *Internat. J. SHS*, Vol. 2, No. 3, 1993, pp. 207–213.
8. Strunina, A. G., Dvorjankin, A. V., "Vlijanie teplovyh faktorov na nestabil'noe gorenie termitovyh system," *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, Vol. 260, No. 5, 1981, pp. 1185–1188.
9. Dvoryankin, A. V., Strunina, A. G., Merzhanov, A. G., "Trends in the spin combustion of termites," *Combustion, Explosion and Shock Waves*, Vol. 18, 1982, pp. 134–139.
10. Vadchenko, S. G., Filimonov, I. A., "Wave combustion modes of hafnium in nitrogen," *Comb. Explos. & Shock waves*, Vol. 35, No. 2, 1999, pp. 155–161.
11. Ivleva, T. P., Merzghanov, A. G., "Trehmernye spinovye volny bezgazovogo gorenija," *Dokl. Akad. Nauk*, Vol. 371, No. 6, 2000, pp. 753–758.
12. Filimonov, I. A., Kidin, N. I., Mukasyan, A. S., "The effect of infiltration and reactant gas pressure on spin combustion in a gas-solid system," *Proc. of the Combustion Institute*, Vol. 28, 2000, pp. 1421–1429.
13. Markov, A. A., Filimonov, I. A., "Effect of Initial Conditions and Numerical investigation of instability Developed During Synthesis of TiC via Vortex Combustion at Moderate Temperatures," *Key Engineering Materials*, Vol. 887, 2021, pp. 591–596.
14. Whitney, S. E., Viljoen, H. J., "Natural Convection and Solid Phase Combustion," *Chemical Engineering Communications, Papers in Reaction Kinetics*. Paper 6, Vol. 190, 2003, pp. 393–430.
15. Chen, Kai, Martirosyan, K. S. and Luss, Dan, "Hot Zones Formation During Regeneration of Diesel Particulate Filters," *AIChE Journal*, Vol. 57, No. 2, 2011, pp. 497–503.
16. Nguyen, Hoang, Harold, Michael P., Luss, Dan, "Optical frequency domain reflectometry measurements of spatio-temporal temperature inside catalytic reactors: Applied to study wrong-way behavior," *Chem. Eng. J.*, 2013, pp. 312–317.
17. Barelko, V., Kurochka, I. I., Merzhanov, A. G., Shkadinskii, K.G., "Investigation of travelling waves on catalytic wires," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 33, 1978, pp. 805–811. Pergamon Press Ltd. Printed in Great Britain.
18. Rubtsov, N. M., Seplyarskii, B. S., Alymov, M. I., *Initiation and Flame Propagation in Combustion of Gases and Pyrophoric Metal Nanostructures*, Springer. Fluid Mechanics and its Applications, Vol. 123, 2021. ISBN 978-3-030-57890-9 ISBN 978-3-030-57891-6 (eBook).

19. Markov, A. A., “Model of BaTiO₃ Synthesis in Three-Zone Reactor Accounting for Thermal and Concentration Expansion Effect,” *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, Vol. 22, No. 1, 2021. <http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-1/articles/924/>
20. Ivleva, T. P., Merzhanov, A. G., Shkadinskij, K. G. “Matematicheskaja model' spinovogo gorenija,” *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, Vol. 239, No. 5, 1978, pp. 1086–1088.
21. Dunmead, S. D., Readey, D. W., Semler, C. E., Hol, J. B., "Kinetics of Combustion Synthesis in Ti-C and Ti-C-N Systems," *J. American Ceramic Society*, Vol. 72, No. 12, 1989, pp. 2318–2324.
22. Filimonov, I. A., “The effect of radiation on the combustion wave propagation in a heterogeneous system,” *27th Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute*, 1998, pp. 2441–2450.
23. Lane, S. L., and Luss, D., “Rotating Temperature Pulse During Hydrogen Oxidation on a Nickel Ring,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 7, No. 6, 1993, pp. 831–833.
24. Liu, T.-Yu., Campbell, A. N., Hayhurst, A. N., Cardoso, S. S., “Effects of natural convection on thermal explosion in a closed vessel,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 10, 2008, pp. 5521–5530.
25. Filimonov, V. Y., “Thermal explosion in homogeneous mixtures – a novel approach to analysis,” *Combustion Theory and Modelling*, Vol. 19, No. 2, 2015, pp. 260–277. doi.org/10.180/13647830.2015
26. Filimonov, V. Y., “Thermal modes of bimolecular exothermic reactions: Concentration limits of ignition,” *Combustion and Flame*, Vol. 161, 2014, pp. 1172–1179.
27. Filimonov, V. Y., Koshelev, K. B., “Non-Isothermal Solid Phase Diffusion in Activated Powder Mixtures. Thermal Regimes and Critical Conditions,” *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 44, 2019. doi:10.1002/prop.201800086
28. Loginova, M., Sobachkin, A., Sitnikov, A., et.al., “Synchrotron *in situ* studies of mechanical activation treatment and γ -radiation impact on structural-phase transitions and high-temperature synthesis parameters during the formation of γ -(TiAl) compound,” *J. Synchrotron Rad.*, Vol. 26, 2019, pp. 1671–1678. <https://doi.org/10.1107/S1600577519010014>
29. Novozhilov, V., “Effects of initial and boundary conditions on thermal explosion development,” *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1798, 020114 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4972706>
30. Mukasyan, J. A. S., Rogachev, A. S., “Discrete reaction waves: Gasless combustion in powder reaction mixtures,” *Progr. Energ. Comb. Sci.*, Vol. 34, 2008, pp. 377–416.
31. Manrubia, S. C., Mikhailov, A. S., Zanette, D. H., *Emergence of Dynamical Order. Synchronization Phenomena in Complex Systems*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2004, 359 p.
32. Cinert, Jakob, *Study of mechanisms of the Spark plasma Sintering technique*, PhD theses, Prague, 2018, 104 p.

Статья поступила в редакцию 27 января 2021 г.