

управление, переходный и слияние по (12)–(15). Реализуется средняя скорость из трех меньших скоростей.

Параллельно с приближенным решением задачи велось численное интегрирование нестационарной системы уравнений. Интегрирование проводилось на неравномерной пространственной сетке по неявной схеме на четырехточечном  $T$ -образном шаблоне методом прогонки. Счет велся методом «установления» [8], т. е. до полного формирования стационарного фронта. Результаты численных расчетов представлены на рис. 2, в точками. Видно полное качественное и хорошее количественное соответствие между численным счетом и приближенным решением задачи. Следует отметить, что имеет место совпадение не только по скоростям горения и глубинам превращения (погрешность  $\sim 7\%$ ), но и по внутренней структуре волны горения. При  $T_2 < T_1$  независимо от параметров задачи химическое превращение идет в единой зоне тепловыделения.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. В дополнение к уже известным режимам слияния, управления и отрыва для волны горения 2-го рода получено два новых режима — переходный и псевдоотрыв.

2. Найдены выражения для определения конечной глубины превращения при заданной температуре горения.

3. Вычислены границы параметрических областей, где существует тот или иной режим горения.

4. Определены необходимые и достаточные условия, при которых наблюдается смена режимов с увеличением температуры горения.

5. Сформулирован обобщенный принцип средних для волны горения 2-го рода при протекании двух последовательных реакций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. СВС-процесс: теория и практика горения/АН СССР. ОИХФ.— Препр.—Черноголовка, 1980.
2. Сеплярский Б. С. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем.—Черноголовка, 1986.
3. Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И. ФГВ, 1968, 4, 591.
4. Берман В. С., Рязанцев Ю. С. ПМТФ, 1973, 1, 75.
5. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. ЖФХ, 1938, 12, 100.
6. Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. ФГВ, 1966, 3, 38.
7. Мержанов А. Г. // Тепломассообмен в процессах горения.—Черноголовка, 1980.
8. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.—М.: Наука, 1980.

г. Куйбышев

Поступила в редакцию 9/VI 1988,  
после доработки — 21/II 1989

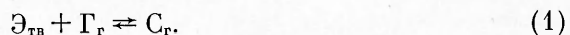
УДК 536.46

Э. А. Штессель, И. Н. Дорожевец

#### ГОРЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ ПРИ НАЛИЧИИ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ

Один из перспективных в настоящее время способов создания новых неорганических материалов — самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Основа СВС — горение порошковых систем [1]. Основные лимитирующие стадии такого процесса — смешение реагентов и способ их доставки друг к другу. Поэтому влияние на эти стадии дает возможность управлять горением гетерогенных конденсированных систем. Одним из способов такого управления могут служить химические транспортные реакции. Их сущность заключается в том, что конденсированное

вещество Э, взаимодействуя по обратимой реакции с каким-либо газообразным веществом Г, образует только газообразные продукты С<sub>г</sub>, которые после переноса в другую часть системы при изменении условий равновесия разлагаются с выделением вещества Э:



Внешне этот процесс напоминает сублимацию или дистилляцию вещества. Однако в данном случае вещество Э в рабочем интервале температур не обладает заметным давлением насыщенного пара, вещество переносится с участием химических реакций. Процесс переноса твердых веществ по реакциям типа (1) подробно исследован в [2, 3]. В зависимости от экзо- или эндотермичности реакции (1) перенос вещества Э может происходить из области низких в область высоких температур либо в обратном направлении. Характерная особенность транспорта состоит в том, что для его реализации требуются лишь малые количества транспортирующего газа Г.

В силу того, что во фронте горения температура непрерывно изменяется от начальной  $T_0$  до температуры горения  $T_{\text{г}}$ , небольшие добавки транспортирующих агентов способны осуществить химическую транспортную реакцию в зоне горения конденсированных систем. При этом возможен перенос некоторого количества одного из реагентов на свободную поверхность другого в зоне горения. Этот процесс может существенно облегчить взаимную доставку реагентов друг к другу и, следовательно, повлиять на характеристики распространения волн горения.

Для экспериментальной проверки влияния химических транспортных реакций на процесс горения порошковых систем взяты ниобий — углерод, тантал — углерод. Выбор этих систем в первую очередь связан с тем, что Nb и Ta не плавятся во фронте горения. Это позволяет исследовать роль газового транспорта в чистом виде. Закономерности горения систем Ta — C, Nb — C исследованы достаточно подробно [4, 5]. При этом следует подчеркнуть, что осуществить процесс горения в системе Nb — C удалось лишь с помощью дополнительного сжатия образца до определенной плотности.

Опыты проводили в цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали диаметром 28 мм в среде аргона. При этом диаметре влияние теплотерм не существенно. Использовали смеси насыпной плотности из порошков ниобия марки М-13 и сажки марки ПМ-15, тантал брался в виде порошка дисперсностью менее 40 мкм. Скорость горения измеряли по известному расстоянию между введенными в смесь термопарами.

На рис. 1 показаны зависимости  $u$  и  $T$  для насыпных смесей от количества транспортирующего агента (кристаллического иода). Видно, что добавки иода в смесь Ta — C приводят к увеличению скорости горения. Более того, состав 2Ta — C насыпной плотности без наличия транспортирующего агента в шихте поджечь не удалось. Горение становится возможным лишь при введении более 2 % иода.

Механизм влияния транспортной добавки на горение может быть объяснен переносом через газовую фазу тантала в составе его иодидов, образующихся и разлагающихся при высоких температурах. При этом следует учесть, что перенос углерода иодом невозможен [3].

С целью изучения влияния различных носителей проведены эксперименты на системе Nb — C (рис. 2) с добавками иода, гексахлорбензола ( $\text{C}_6\text{Cl}_6$ ) и политетрафторэтилена ( $[\text{C}_2\text{F}_4]_n$ ).

При  $T = 350 \div 450^\circ\text{C}$  гексахлорбензол и политетрафторэтилен разлагаются с выделением хлористых и фтористых соединений хлора и фтора, вступающих в реакцию с ниобием и образующих летучие хлориды и фториды. Из рис. 2 видно, что влияние транспортирующих агентов растет в соответствии с рядом  $\text{I}_2 - \text{Cl}_2 - \text{F}_2$ . При этом нижний предел горения по количеству транспортирующего агента падает в той же последовательности. Величина  $u$  за счет введения транспортных добавок увеличивается в 1,5—5 раз в зависимости от типа носителя. Понижение скорости горе-

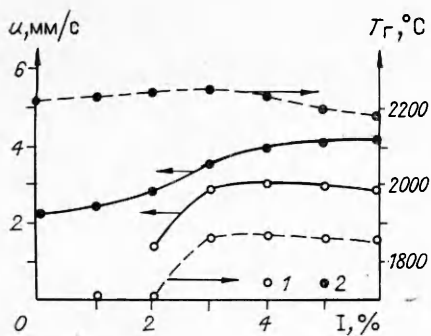


Рис. 1. Зависимость скорости и температуры горения от массового содержания иода в системах  $2\text{Ta}-\text{C}$  (1) и  $\text{Ta}-\text{C}$  (2).

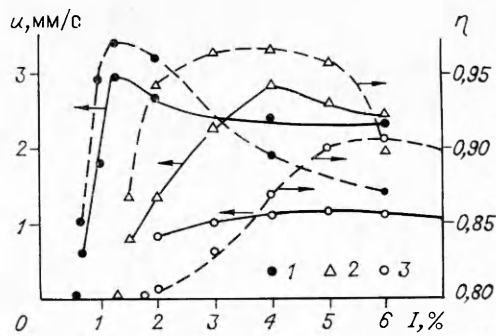


Рис. 2. Зависимость скорости горения и глубины превращения  $\eta$  от количества носителя в системе  $\text{Nb}-\text{C}$ .

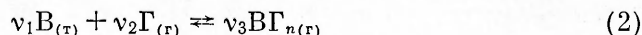
Носители: 1 —  $\text{C}_2\text{F}_4$ , 2 —  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , 3 —  $\text{J}$ .

ния с увеличением количества носителей, очевидно связано с наличием эндотермических эффектов разложения и разбавлением шихты.

Качественную картину распространения фронта горения в конденсированных системах при наличии транспортных реакций можно проанализировать на модельной системе, состоящей из упорядоченных слоев реагирующих компонентов (рис. 3). В отличие от модели, рассмотренной в [6, 7], между слоями имеется зазор  $l_2$ , поэтому горение должно обеспечиваться исключительно переносом одного из компонентов к другому через газовую фазу. При этом тепловыделение происходит непосредственно в момент образования новой фазы, т. е. на границе раздела фаз.

Задача о стационарном распространении фронта горения в исследуемой системе сводится к совместному рассмотрению процессов неизотермической диффузии в твердом теле с подвижными границами, диффузии газообразных соединений, их образования и разложения, процессов распространения тепла при действии тепловых источников на подвижных границах взаимодействия реагентов.

Считаем, что основное тепло выделяется при образовании новой фазы за счет реакционной диффузии, и пренебрежем тепловыми эффектами, связанными с образованием и разложением газообразного соединения. Для простоты берем  $\rho_A = \rho_B = \rho_{AB}$  и полагаем, что за счет транспортной реакции



переносится только вещество В. Предполагается, что химическая транспортная реакция в такой модели способна поддерживать распространение фронта горения со скоростью  $u$  вдоль оси  $x$ .

В системе отсчета, связанной с фронтом горения, с учетом свойств химических транспортных реакций (2) можно сделать вывод о существовании некоторой точки  $O$ , расположенной между  $T_0$  и  $T_r$ , где скорости прямой и обратной реакции равны (рис. 4). По оси  $x$  можно выделить три пространственных зоны.

В зоне I происходит образование газообразного соединения: равновесие в (2) сдвинуто в сторону прямой реакции образования. В дальнейшем полученное соединение должно разложиться при более высоких температурах в зонах II и III.

Начиная с точки  $O$  в зоне II происходит разложение газообразного соединения на поверхностях А и В. На основе предположения о существовании стационарного фронта горения здесь над продуктом АВ существует слой чистого компонента В. II соответствует случаю соприкасающихся слоев [6]. За счет роста температуры в этой области увеличивается скорость реакционной диффузии и в некоторой точке  $\xi_*$  слой В, нанесенный на А, превращается в АВ, при этом весь процесс выделения тепла из кинетической области переходит в диффузионную. За точкой  $\xi_*$  пре-

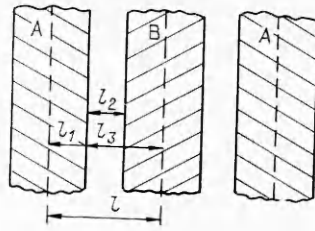


Рис. 3. Схема расположения реагирующих элементов.

небрегаем тепловыделением и считаем температуру постоянной. Тогда зона III соответствует области с постоянной температурой  $T_r$ . Это означает что при  $\xi = \xi_*$  равенство  $\bar{l} = \bar{l}_1 + \bar{l}_0$  будет определять количество тепла, выделяющегося в системе, таким образом,  $\bar{l}_0$  (однозначно связанная с  $l_1$  [6]) является управляющим параметром процесса, зависящим от кинетических, термодинамических параметров транспортной реакции и процессов теплопереноса в газовой фазе.

Вводя безразмерные переменные [6]

$$\xi = \frac{x}{l} \sqrt{\frac{D_*}{\gamma a_*}}, \quad \eta = \frac{y}{l}, \quad \omega = \frac{ul}{\sqrt{\gamma a_* D_*}}, \quad \Theta = \frac{E(T - T_r)}{RT_r^2},$$

$$c_T = \frac{\rho_T}{\rho_{AB}}, \quad c_r = \frac{\rho_r}{\rho_r^0}, \quad \gamma = \frac{RT_r^2}{E(T_r - T_0)},$$

запишем уравнение диффузии в область существования фазы АВ

$$\omega \frac{\partial c_T}{\partial \xi} = D(\Theta) \left[ \delta \frac{\partial^2 c_T}{\partial \xi^2} + \left( \frac{\bar{l}}{l} \right)^2 \frac{\partial^2 c_T}{\partial \eta^2} \right], \quad (3)$$

$$\xi > 0, \quad \eta_1(\xi) < \eta < \eta_0(\xi)$$

при граничных условиях

$$c_T(\eta_1) = c_1, \quad c_T(\eta_0) = c_0, \quad \left( \frac{\partial c_T}{\partial \eta} \right)_{\eta = -\frac{l_1}{l}, \frac{l_3}{l}} = 0.$$

Закон движения границ  $\eta_1(\xi)$ ,  $\eta_0(\xi)$ :

$$-\delta \left( \frac{\partial c_T}{\partial \xi} \right)_{\eta_i} \frac{\partial \eta_i}{\partial \xi} + \left( \frac{\bar{l}}{l} \right)^2 \left( \frac{\partial c_T}{\partial \eta} \right)_{\eta_i} = -C_i \frac{\omega}{D(\Theta)} \frac{\partial \eta_i}{\partial \xi} \quad (i = 0, 1). \quad (4)$$

Здесь  $D(\Theta) \exp(\Theta/1 + \beta\Theta)$ ;  $\beta = RT_r/E$ ;  $\delta = D_*/\gamma a_*$ ;  $C_1 = c_1$ ;  $C_0 = -1 + c_0$ ;  $D_* = k_0 \exp(-E/RT_r)$ ;  $a_*$  — коэффициент температуропроводности в твердом теле, одинаковый для фаз А, В и АВ.

Запишем уравнение диффузии для газа

$$\omega \frac{\partial c_r}{\partial \xi} = \frac{1}{s_1} \frac{\partial^2 c_r}{\partial \xi^2} + \frac{D_r}{D_*} \left( \frac{\bar{l}}{l} \right)^2 \frac{\partial^2 c_r}{\partial \eta^2}, \quad s_1 = \frac{\gamma a_*}{D_r}, \quad +\infty > \xi > -\infty, \quad (5)$$

$$\eta_3(\xi) > \eta(\xi) > \eta_0^*(\xi)$$

при граничных условиях

$$\xi = -\infty; \quad c_r = \frac{\partial c_r}{\partial \xi} = 0,$$

$$\frac{D_r}{D_*} \left[ -\delta \frac{\partial c_r}{\partial \xi} \frac{\partial \eta_3}{\partial \xi} + \frac{\partial c_r}{\partial \eta} \left( \frac{\bar{l}}{l} \right)^2 \right]_{\eta_3} = -\frac{\bar{l}^2 W_r}{l \rho_r^0 D_*} - c_r(\xi, \eta_3) \omega \frac{\partial \eta_3}{\partial \xi}, \quad (6)$$

$$\frac{D_r}{D_*} \left[ -\delta \frac{\partial c_r}{\partial \xi} \frac{\partial \eta_0^*}{\partial \xi} + \frac{\partial c_r}{\partial \eta} \left( \frac{\bar{l}}{l} \right)^2 \right]_{\eta_0^*} = \frac{\bar{l}^2 W_r}{l \rho_r^0 D_*} - c_r(\xi, \eta_0^*) \omega \frac{\partial \eta_0^*}{\partial \xi}. \quad (7)$$

Для простоты анализа предполагаем, что реакция (2) протекает по первому порядку:

$$W_r(c_r) = k_-(\Theta)c_r - k_+(\Theta)(1 - c_r),$$

причем скорость осаждения и травления вещества В описывается выражениями

$$\omega \frac{\partial \eta_0^*}{\partial \xi} = \bar{R}_1 \bar{W}_r(c_r), \quad \omega \frac{\partial \eta_5}{\partial \xi} = R_1(-W_r(c_r)), \quad (8)$$

$$R_1 = \frac{\mu_1 v_1}{\mu_3 v_3} \frac{\rho_r^0}{\rho_{AB}}.$$

Запишем уравнение теплопроводности (однотемпературная модель)

$$\omega \gamma \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} - \frac{a}{a_*} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\delta} \left( \frac{l}{l'} \right)^2 \frac{a}{a_*} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \eta^2} \quad (9)$$

с граничными условиями

$$\Theta_{\xi \rightarrow -\infty} = -\frac{1}{\gamma}, \quad \left. \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} \right|_{\eta = -\frac{l_1}{l}, \frac{l_2}{l}} = 0,$$

$$\left[ \left[ \delta \frac{a}{a_*} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \frac{\partial \eta_i}{\partial \xi} - \frac{a}{a_*} \left( \frac{l}{l'} \right)^2 \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} \right] \right]_{\eta_i} = -\delta \bar{Q}_i \omega \frac{\partial \eta_i}{\partial \xi}, \quad i = 0, 1,$$

где символом  $[[\Phi]]_{\eta_i}$  обозначена разность  $\Phi_{\eta_i+\varepsilon} - \Phi_{\eta_i-\varepsilon}$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$ ;  $\bar{Q}_i = \frac{Q_i l}{Q_1 l_1 - Q_0 l_0}$ ;  $T_r = T_0 + \frac{Q_1 l_1 - Q_0 l_0}{\chi i}$ ;  $Q_1 = Q_B$ ;  $Q_0 = -Q_A$ ;  $Q_A, Q_B$  — тепловые эффекты на границах  $\eta_0, \eta_1$ , отнесенные к единице массы;  $a$  — эффективный коэффициент теплопроводности системы.

В силу того, что для гетерогенных конденсированных систем  $\delta < 10^{-2}$ ,  $s_i < 10^{-2}$ , можно показать, что распределение температуры и концентрации газа имеет одномерный характер в направлении распространения фронта горения, при этом диффузия в твердом теле происходит практически в перпендикулярном к распространению фронта направлении [6]. Это позволяет упростить уравнения (3), (4), (9):

$$-\omega \gamma \frac{d\Theta}{d\xi} + \bar{a} \frac{d^2 \Theta}{d\xi^2} + \omega \Phi = 0, \quad \xi_* > \xi > -\infty, \quad (10)$$

$$\bar{a} = \frac{a}{a_*}, \quad \Phi = \bar{Q}_0 \frac{d\eta_0}{d\xi} + \bar{Q}_1 \frac{d\eta_1}{d\xi},$$

$$\left( \frac{l}{l'} \right)^2 \omega \frac{\partial c_r}{\partial \xi} = D(\Theta) \frac{\partial^2 c_r}{\partial \eta^2}, \quad \xi_* > \xi > 0, \quad \eta_1 < \eta < \eta_0, \quad (11)$$

$$D(\Theta) \left. \frac{\partial c_r}{\partial \eta} \right|_{\eta_1} = -\omega \left( \frac{l}{l'} \right)^2 c_1 \frac{\partial \eta_1}{\partial \xi}, \quad D(\Theta) \left. \frac{\partial c_r}{\partial \eta} \right|_{\eta_0} = -\omega \left( \frac{l}{l'} \right)^2 (c_0 - 1) \frac{\partial \eta_0}{\partial \xi}.$$

Используя малость отношения  $\frac{\partial c_r / \partial \eta}{\partial \eta / \partial \xi}$  и усредняя (6) по  $\eta$ , получим для зоны II

$$\frac{1}{s_1} \frac{d^2 c_r}{d\xi^2} - \omega \frac{dc_r}{d\xi} - 2 \frac{l^2}{l_2} D_* W_r(c_r) = 0 \quad (12)$$

или

$$\frac{1}{s_1} \frac{d^2 c_r}{d\xi^2} - \omega \frac{dc_r}{d\xi} - s_2 \exp\left(\frac{\alpha \Theta}{1 + \beta \Theta}\right) \left[ c_r - (1 - c_r) K_p \exp\left(\frac{\beta_1 \Theta}{1 + \beta \Theta}\right) \right] = 0, \quad (13)$$

$$s_2 = \frac{2l^2}{l_2 D_*} k_-(T_r), \quad k_-(T_r) = k_0^0 \exp(-E_-/RT_r), \quad \alpha = \frac{E_-}{E},$$

$$\beta_1 = \frac{\Delta H}{E} = \frac{E_- - E_+}{E}, \quad K_p = \frac{k_+(T_r)}{k_-(T_r)}.$$

Параметр  $s_2$  имеет смысл отношения масштабов характерных времен реакционной диффузии и разложения газообразного соединения при  $T_r$ ,  $s_1$  — характерных времен диффузии в газе и теплопроводности в конденсированной фазе. До точки  $\xi_*$  процесс не зависит от поведения газа и целиком определяется реакционной диффузией. Это позволяет свести анализ задачи к анализу, проведенному в [6]. При этом эффект транспорта газообразных соединений сказывается через величину  $l_0$ . Тогда для горения смеси с параболическим законом взаимодействия выражение для скорости горения имеет вид [6]

$$u = \sqrt{\frac{6\gamma}{l}} \sqrt{D_{эфф} a},$$

$$D_{эфф} \sim k_0 \exp(-E/RT_r),$$

$$T_r = T_0 + \frac{Q_1 \bar{l}_1 - Q_0 \bar{l}_0}{\kappa l}.$$

Значение  $l_0$  определяется из (8):

$$\frac{\bar{l}_0}{l} = \frac{R_1}{\omega} \int_0^{\xi_*} W_r d\xi. \quad (14)$$

Значение интеграла в (14) можно найти, интегрируя (12) от 0 до  $\xi_*$ . При  $+\infty > \xi_* > \xi_* \Theta = 0$ . Полагая, что в этой области равновесие реакции (2) сдвинуто в область разложения, т. е.  $W_r = k_{-c_r}$  (выбрасываем прямую реакцию образования на поверхности В), легко получить

$$c_r(\xi_*) = e^{m\xi_*}, \quad \left. \frac{dc_r}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_*} = m e^{m\xi_*}, \quad m = \frac{s_1}{2} \left( \omega - \sqrt{\omega^2 + \frac{4s_2}{s_1}} \right).$$

Для оценки будем считать  $|m| \gg 1$ .

Значения соответствующих функций и производных в точке  $\xi = 0$  находим из предположения, что в этой точке  $k_-(T_1)c_p = k_+(T_1)(1 - c_p)$ . Считая, что в окрестности  $\xi = 0$  тепловыделение ничтожно мало (реакционная диффузия практически отсутствует), представим распределение температуры в виде

$$\Theta = \Theta_0 - (\Theta_0 - \Theta_1) \exp\left(\frac{\omega\gamma}{a} \xi\right), \quad 0 \geq \xi > -\infty,$$

тогда получим уравнения для определения  $l_0$ :

$$c_p + \frac{1}{s_1} (1 - c_p) c_p \left[ \frac{T_1 - T_0}{T_r - T_0} \right] \frac{\gamma \Delta H}{aE} = \frac{1}{R_1} \frac{\bar{l}_0}{l_2},$$

$$T_r - T_0 = \frac{Q_1 \bar{l}_1 - Q_0 \bar{l}_0}{\kappa l} = \frac{\bar{l}_0}{l} \frac{(Q_1 \alpha_1 - Q_0)}{\kappa} = \frac{\bar{l}_0}{l} q.$$

Здесь  $\alpha_1, \alpha_2$  — константы, значения которых определяются граничными концентрациями  $c_1$  и  $c_0$  [6]. Находим

$$\frac{\bar{l}_0}{l} \approx \left[ \frac{l_2}{l} \frac{R_1 D_r (1 - c_p) c_p (T_1 - T_0) \Delta H}{q a_* E} \right]^{1/2}.$$

Полученное выражение показывает, через какие величины и их соотношения химический транспорт осуществляется в волне горения. Свойство конкретного носителя и его количество входят в выражение через  $D_r, R_1$  и термодинамические параметры  $c_p(T_1)$  и  $\Delta H$ . Таким образом, увеличение концентрации газотранспортного носителя  $\rho_r^0$  приводит к возрастанию  $T_r$  ( $(T_r - T_0) \sim \sqrt{\rho_r^0}$ ), а значит, и к увеличению скорости горения.

Оценка, соответствующая реальным значениям параметров, приводит к  $\bar{l}_0/l \approx 0,1$ . При этом  $T_r - T_0 \approx 300$  К. Это означает, что транспортная

реакция сама по себе не может обеспечить необходимых для распространения волны горения условий. Поэтому перенос с помощью химического транспорта в реальных порошковых системах может играть лишь роль дополнительного источника тепла, когда основное тепло выделяется через поверхность контакта реагентов, что при экспоненциальном характере зависимости  $u(T)$  может привести к ее заметному увеличению. Следовательно, прежде анализа роли химического транспорта в горении реальных порошковых систем рассмотрим ситуацию, когда вообще отсутствует связь между количеством перенесенного в зоне прогрева вещества и заданной скоростью горения.

Возвращаясь в (12) к размерному виду, для концентрации газообразного соединения имеем

$$u \frac{dc}{dx} = D_r \frac{d^2c}{dx^2} + k_+(T)(1-c) - k_-(T)c.$$

Для зоны прогрева

$$u \frac{dT}{dx} = a \frac{d^2T}{dx^2}, \quad x \geq 0: T = T_r, \quad x = -\infty: T = T_0.$$

Вводя безразмерные параметры

$$\Theta = \frac{E_-(T - T_r)}{RT_r^2}, \quad \xi = \frac{x}{\delta} \quad \left( \delta = \frac{a}{u} \right),$$

получим

$$s_1 \frac{dc}{d\xi} = \frac{d^2c}{d\xi^2} - s_2 \exp(\Theta/1 + \beta\Theta) [K_p(1-c) \exp(-\alpha'\Theta/1 + \beta\Theta) - c], \quad (15)$$

$$s_1 = \frac{a}{D_r}, \quad s_2 = \frac{k_-(T_r)}{D_r} \delta^2, \quad K_p = \frac{k_+^0}{k_-^0} \exp(\Delta H/RT_r), \quad \alpha' = \frac{E_- - E_+}{E_-},$$

$$\Theta = \Theta_0(1 - \exp \xi), \quad (16)$$

из (16) находим

$$\frac{d\Theta}{d\xi} = \frac{d^2\Theta}{d\xi^2} = -\Theta_0 \exp \xi = \Theta - \Theta_0. \quad (17)$$

После подстановки (17) в (15) получим

$$s_1 \frac{dc}{d\Theta} \frac{d^2c}{d\Theta^2} - \frac{s_2}{\Theta - \Theta_0} \exp(\Theta/1 + \beta\Theta) [K_p(1-c) \exp(-\alpha'\Theta/1 + \beta\Theta) - c]. \quad (18)$$

Уравнение (18) анализировалось численно при  $\alpha' = 0,3$ ,  $\beta = 0,1667$ ,  $K_p = 0,605$ ,  $\Theta_0 = -5,28$ . Варьировались параметры  $s_1$  и  $s_2$ .  $s_1$  — отношение масштабов времен диффузии и горения. Параметр  $s_2$  можно представить в виде  $s_2 = s_1 s_3$ , где  $s_3 = \frac{k_-(T_r)a}{u^2}$  — отношение масштабов времен пребывания в зоне горения и разложения при  $T_r$ .

Результаты счета представлены на рис. 5. Видно, что для переноса одного из реагентов необходимо, чтобы концентрация по мере возрастания температуры (начиная с  $\Theta = \Theta_0$ ) вышла сверху на кривую равновесных значений концентрации. Последние определяются из равенства квадратной скобки в (15) нулю.

При дальнейшем увеличении  $\Theta$  концентрация газообразного соединения

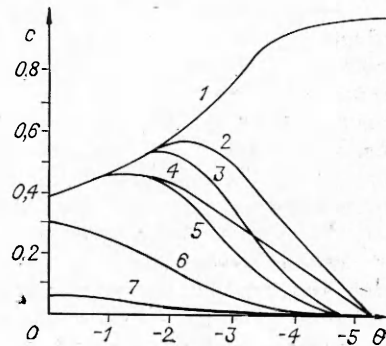


Рис. 5. Зависимость концентрации от температуры при различных значениях  $s_1$  и  $s_2$ .

1 — кривая равновесных значений; 2 —  $s_1 = 0,1$ ,  $s_2 = 142,3$ ; 3 —  $s_1 = 1$ ,  $s_2 = 142,3$ ; 4 —  $s_1 = 0,1$ ,  $s_2 = 20$ ; 5 —  $s_1 = 1$ ,  $s_2 = 50$ ; 6 —  $s_1 = 1$ ,  $s_2 = 5$ ; 7 —  $s_1 = 1$ ,  $s_2 = 0,5$ .

уменьшается вдоль этой кривой, стремясь к равновесному значению при  $T_r$  ( $\Theta = 0$ ), равному  $\frac{K_p}{1 + K_p}$ . В продуктах реакции концентрация остается постоянной из-за равенства прямой и обратной реакций при неизменной  $T_r$ . Количество разложившегося вещества определяется из разности значений концентраций в точке максимума и при  $\Theta = 0$ . Конкретный вид равновесной кривой зависит от  $K_p$  и  $\alpha'$ .

В зависимости от  $s_3$  можно выделить два предельных случая: при  $s_3 \ll 1$  газообразное соединение во фронте не разлагается, а при  $s_3 \gg 1$  оно успевает разложиться за характерные времена горения.

При уменьшении  $s_1$  диффузионные процессы становятся все более существенными. Поэтому для поддержания заданного максимума значения концентрации требуется увеличение времени пребывания во фронте, т. е. уменьшение  $u$  (увеличение  $s_3$ ). При  $s_1 \rightarrow 0$  (диффузия мгновенно выравнивает концентрацию) для повышения максимального значения в принципе требовалась бы бесконечно малая скорость ( $s_3 \rightarrow \infty$ ).

В реальных порошковых системах главной особенностью является существование площади контакта и свободной поверхности реагентов. В таких системах роль транспорта можно представить следующим образом: реагирование перенесенного количества одного из реагентов, происходит на свободной поверхности другого параллельно с основной реакцией через поверхность контакта. В данном случае не рассматривается изменение площади контакта в процессе реакции. Это позволяет придерживаться логики рассуждений, приведенных в [6], где предполагалась плоская граница контакта.

Для параболического закона в [6] получено выражение

$$u \sim \frac{1}{b} \sqrt{\frac{Q}{\kappa}} \exp(-E/2RT_r), \quad T_r = T_0 + \frac{Q}{\kappa}, \quad (19)$$

$b$  — дисперсность системы. Для других законов взаимодействия вместо  $b^{-1}$  в (19) будет стоять более сложная функция от размера гетерогенности [8].

Влияние диффузионного торможения продуктами реакции сказывается на том, что скорость горения определяется температурой  $T^*$ :  $T^* < T_{\max}$ ,  $T^* = T_0 + (Q/\kappa)\eta^*$ , где  $\eta^* < 1$ ;  $T^*$  — соответствует максимуму функции тепловыделения. Реальные неплавящиеся системы реагируют в основном как системы с диффузионным торможением. Рассмотрим уравнение (18).

Для реальных систем  $s_1 < 1$  ( $s_1 \approx 10^{-1} \div 10^{-2}$ ). В зависимости от величины  $s_3$  можно выделить два случая: точка разложения находится за  $T^*$ :  $s_3 \ll 1$ , точка разложения находится до  $T^*$ :  $s_3 \gg 1$ .

В первом случае, если в начале процесса горения имеется стехиометрическая смесь, то из-за транспорта в зоне реакции реагирует смесь, обедненная одним из компонентов. Для систем с торможением это не приведет к изменению скорости горения, если транспорт не уменьшит  $\eta^*$  (изменением характерных размеров можно пренебречь). Во втором случае в зоне реакции часть перенесенного компонента реагирует на свободной поверхности другого компонента параллельно реакции через поверхность контакта. Транспорт в данном случае заставляет реагировать ту часть компонентов, которые без него не влияли на скорость горения и дореагировали за фронтом реакции. Происходит уменьшение масштаба гетерогенности процесса, за счет чего увеличивается  $\eta^*$ , а следовательно, и  $T^*$ . Этот рост  $T^*$  целиком определяется переносом через газовую фазу и по приведенным оценкам составляет от 100 до 700 К.

В данной работе анализ роли химических транспортных реакций на процессы горения строился на ряде предпосылок, сделанных в [6]: плоский контакт, реагирование через слой нарастающего продукта (механизм реакционной диффузии). Предполагалась упрощенная кинетическая схема химической транспортной реакции. Дальнейшая работа по выяснению



роли химического транспорта должна, на наш взгляд, включать в себя конструирование функции тепловыделения, учитывающей изменение площади контакта свободной поверхности реагирующих частиц, т. е. описывать дисперсный характер среды и механизм разложения на поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. // Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. Н. Колотыркина.— М.: Химия, 1983.
2. Шефер Г. Химические транспортные реакции.— М.: Мир, 1964.
3. Ролстен Р. Ф. Иодидные металлы и иодиды металлов.— М.: Metallurgia, 1968.
4. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 432.
5. Мартыненко В. М., Боровинская И. П. // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.
6. Алдушин А. П., Хайкин Б. И. ФГВ, 1974, 10, 3, 313.
7. Хайкин Б. И. // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.
8. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г. и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 202.

*п. Черноголовка*

*Поступила в редакцию 26/VIII 1988,  
после доработки — 19/XII 1988*

УДК 536.46

*В. Н. Игнатъев, М. Х. Мухаметов*

#### МОДЕЛЬ ДИФФУЗИОННОГО ГОРЕНИЯ СОВОКУПНОСТИ КАПЕЛЬ

Исследованию процесса горения одиночной капли жидкого топлива посвящено большое количество работ, например [1—5]. В настоящей работе сделана попытка рассмотреть качественную сторону процесса горения совокупности капель. Считается, что горение происходит в бесконечно тонком слое в газовой фазе с бесконечно большой скоростью химических реакций (диффузионное приближение). В [4] такой режим назван «парофазным». Известны недостатки этой модели [5]. Однако относительная простота подхода позволяет широко использовать диффузионное приближение при численном расчете ряда практически важных задач [6]. Кроме того, на практике часто переход от кинетического режима горения в диффузионный отождествляется с воспламенением [7]. Подходы к описанию совокупности горящих твердых частиц изложены в [8, 9]. Модель совокупности, предложенная в [8], представляется наиболее пригодной для описания диффузионного горения системы капель, поэтому в дальнейшем будем в основном придерживаться этой модели.

Согласно [8], предполагается, что все капли топлива имеют одинаковый размер и равномерно распределены в газовой среде, которая состоит из смеси воздуха и продуктов сгорания. Температура капли  $T_k$  одинакова по всему объему капли [1], она соответствует режиму равновесного испарения либо равна температуре кипения  $T_*$ . Не учитываются стефановский поток и тепло- и массообмен газовой смеси с внешней средой. Считается, что капли имеют сферическую форму, находятся в одинаковых условиях, и каждая из них заключена в адиабатическую сферическую газовую оболочку [8]. Принимается, что все коэффициенты переноса постоянны.

Пусть  $n$  ( $1/m^3$ ) — концентрация капель в единице объема. Тогда в начальный момент времени объем газовой оболочки  $V$ , включая каплю, его радиус  $r_{0н}$  определяются в виде

$$V = \frac{1}{n}, \quad r_{0н} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V}.$$