

**К ТЕОРИИ ТЕПЛООВОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ
ФРОНТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов

(Москва)

Уравнения, описывающие тепловое распространение фронта химической реакции, точного аналитического решения не имеют, поэтому большое значение приобретают способы приближенного решения задачи. Основные соображения, на которых должен быть основан расчет скорости распространения, были сформулированы Я. Б. Зельдовичем и сводятся к тому, что благодаря сильной зависимости скорости реакции от температуры превращение вещества протекает, главным образом, в узкой зоне вблизи наибольшей температуры. Я. Б. Зельдовичем и Д. А. Франк-Каменецким для решения задачи о скорости распространения пламени в газах был предложен приближенный способ, использующий некоторые физически обоснованные для данного случая предположения [1]. В частности, они предполагали, что в уравнении теплопроводности для зоны химической реакции можно пренебречь конвективным членом, т. е. слагаемым, содержащим первую производную от температуры. Впоследствии этому методу было дано более строгое обоснование [2, 3].

В настоящее время известны различные процессы распространения фронта химической реакции, протекающей в конденсированной фазе. Их можно разделить на две группы. К первой группе относятся те случаи, когда исходное вещество и продукты реакции представляют собой конденсированную фазу (горение безгазовых составов, послойная полимеризация); ко второй — процессы, для которых характерна более или менее четко выраженная поверхность раздела фаз, возникающая в тех случаях, когда реагирующее вещество — конденсированная фаза, а продукты реакции находятся в газообразном состоянии (горение нелетучих конденсированных веществ при наличии сильно экзотермической реакции в конденсированной фазе, линейный пиролиз).

Существование поверхности раздела фаз часто оказывает значительное влияние на скорость распространения фронта химической реакции. Действительно, с поверхности может испаряться, сублимировать или диспергировать исходное вещество, существенно изменяя скорость тепловыделения в конденсированной фазе. С другой стороны, в газовой или дымогазовой фазе могут протекать экзотермические химические реакции с веществом, унесенным из конденсированной фазы. Это приводит к появлению теплового потока, втекающего через поверхность в конденсированную фазу. Тепло может поступать в конденсированную фазу также вследствие нагрева поверхности посторонним источником тепла (например, при линейном пиролизе).

Для расчета скорости распространения фронта химической реакции в конденсированной фазе рядом авторов [4—7] были применены различные модификации метода Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого, разработанного для расчета скорости горения газов. Следует отметить, что используемые в указанных работах схемы имеют определенные ограничения:

а) при наличии поверхности раздела фаз, через которую втекает тепловой поток, пренебрежение конвективным членом при рассмотрении процесса, происходящего в ж-фазе, нельзя считать правильным, если количество тепла, втекающего в конденсированную фазу через поверхность, сравнимо или превосходит количество тепла, выделяющегося за счет химической реакции;

б) но если сделать такое пренебрежение, то использовавшаяся в работах [6, 7] модификация процедуры расчета Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого в некоторых случаях (например, для бимолекулярных реакций) оказывается непригодной.

В данной работе предложена несложная схема расчета скорости теплового распространения фронта химической реакции, свободная от указанных выше ограничений, а также рассмотрено применение этой схемы для решения различных задач.

1. СХЕМА РАСЧЕТА

Рассмотрим две области, разделенные поверхностью (рис. 1). Выберем систему координат, в которой в стационарном режиме фронт реакции (и, следовательно, поверхность) покоится. Под поверхностью подразумевается весьма узкий промежуток, размер которого меньше размера зоны реакции. Здесь протекает некоторый физико-химический процесс (например, вещество сублимирует или диспергирует), так что характер тепловыделения или теплофизические свойства в области II отличаются от этих же величин в области I. Для тех же случаев, когда фактически такой поверхности нет, под областью II будем условно подразумевать ту область, где можно пренебречь скоростью химической реакции ввиду того, что исходное вещество почти полностью израсходовано.

Уравнение теплопроводности для области I в безразмерных переменных в выбранной системе координат имеет вид:

$$\frac{d^2 \Theta}{d \xi^2} - \frac{d \Theta}{d \xi} - \frac{1}{\gamma \omega^2} \Phi(\eta, \Theta) = 0, \quad (1.1)$$

где

$$\xi = \frac{xv}{a}; \quad \Theta = \frac{T_n - T}{RT_n^2} E; \quad \Theta_0 = \frac{T_n - T_0}{RT_n^2} E;$$

$$\gamma = \frac{c}{Q} \frac{RT_n^2}{E}; \quad \omega^2 = v^2 / ak_0 \exp(-E/RT_n).$$

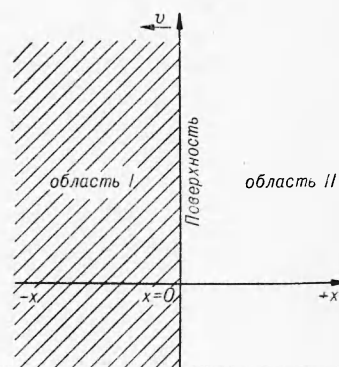


Рис. 1.

Здесь T — температура; η — глубина превращения; T_0 — температура исходного вещества вдали от поверхности; T_n — температура поверхности (или максимальная температура, если фактически поверхность отсутствует); v — скорость движения поверхности в лабораторной системе координат; a — коэффициент температуропроводности; c — удельная теплоемкость; k_0 — предэкспонент, E — энергия активации; Q — тепловой эффект реакции, отнесенный к единице массы. Функция $\Phi(\eta, \Theta)$ может быть обычно представлена следующим образом:

$$\Phi(\eta, \Theta) = (1 - \eta)^n \exp(-\Theta). \quad (1.2)$$

(n — порядок реакции).

Глубина превращения в каждой точке связана с температурой, ее условно можно обозначить:

$$\Phi[\eta(\Theta), \Theta] = \varphi(\Theta). \quad (1.3)$$

Граничные условия для уравнения (1.1) имеют вид (предполагаем, что задан тепловой поток, втекающий из области II в область I):

$$\xi = 0: \quad \Theta = 0, \quad -\frac{d\Theta}{d\xi} = q_0; \quad \xi \rightarrow -\infty: \quad \Theta = \Theta_0. \quad (1.4)$$

Будем рассматривать только тот случай, когда энергия активации много больше тепловой энергии молекул ($E/RT \gg 1$). В этом случае функция $\varphi(\Theta)$ заметно отлична от нуля лишь в узкой области вблизи $\Theta=0$ (рис. 2).

Содержание предлагаемого способа расчета заключается в следующем. Аппроксимируем источник $\varphi(\Theta)$ эквивалентным по площади прямоугольником.

Высоту этого прямоугольника φ_m выберем равной максимальному значению функции $\varphi(\Theta)$. Ширина прямоугольника определится тогда следующим соотношением:

$$\int_0^{\Theta_0} \varphi(\Theta) d\Theta = \varphi_m \Theta_1. \quad (1.5)$$

Для того чтобы такая аппроксимация могла дать удовлетворительные результаты, необходимо, чтобы источник был сосредоточен в очень узкой области (по сравнению с Θ_0) изменения температуры, т. е. чтобы величина

Θ_1/Θ_0 была много меньше единицы. Легко сделать предварительную оценку величины Θ_1/Θ_0 . Действительно, величина $\Theta_0 = \frac{T_n - T_0}{RT_n^2} E \sim$

$\sim \frac{E}{RT_n}$ много больше единицы¹. Поскольку температурный диапазон, где химическая реакция существенна, по порядку величины равен характеристическому температурному интервалу, введенному Н. Н. Семеновым при рассмотрении теплового взрыва, то величина Θ_1 должна быть

¹ Случай, когда $T_n \approx T_0$ не представляет интереса. К тому же, как известно [2], если $\varphi(\Theta)$ не принята равной нулю при $\Theta = \Theta_0$, стационарное распространение пламени невозможно.

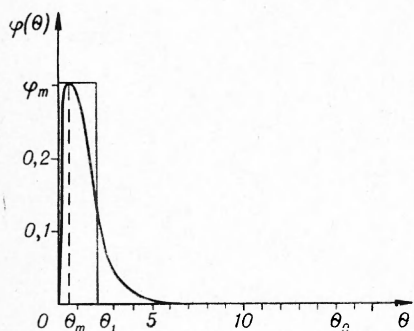


Рис. 2.

порядка единицы. Таким образом, можно заранее ожидать, что величина Θ_1/Θ_0 много меньше единицы.

В соответствии со сделанным предположением о форме источника уравнение теплопроводности принимает вид:

$$\frac{d^2 \Theta}{d\xi^2} - \frac{d\Theta}{d\xi} - b \frac{\varphi_m}{\gamma \omega^2} = 0, \quad (1.6)$$

где

$$b = 1 \quad (|\xi| < |\xi_0|); \quad b = 0 \quad (|\xi| > |\xi_0|). \quad (1.7)$$

Величина ξ_0 является отношением толщины зоны химической реакции к толщине теплового слоя. Важно отметить, что поскольку $E/RT \gg 1$, то $|\xi_0| \ll 1$. В задачу расчета помимо определения скорости входит также нахождение величины ξ_0 .

На границе реакционной зоны ($\xi = \xi_0$) должны выполняться условия:

$$\Theta = \Theta_1, \quad \left. \frac{d\Theta}{d\xi} \right|_{\xi_0+0} = \left. \frac{d\Theta}{d\xi} \right|_{\xi_0-0}. \quad (1.8)$$

Решение уравнения (1.6) с учетом граничных условий (1.4) и условий (1.8) в точке $\xi = \xi_0$ не представляет труда. В результате имеем

$$\Theta = \begin{cases} -q_0 \xi + \frac{\Theta_0^2}{4\Theta_1} \left[1 - \left(\frac{q_0}{\Theta_0} \right)^2 \right] \xi^2 & (|\xi| < |\xi_0|) \\ \Theta_0 \left[1 - \left(1 + \frac{\Theta_1}{\Theta_0} \frac{\Theta_0 - q_0}{\Theta_0 + q_0} \right) \exp \xi \right] & (|\xi| > |\xi_0|), \end{cases} \quad (1.9)$$

$$\omega^2 = \frac{2\varphi_m \Theta_1}{\gamma \Theta_0^2 [1 - (q_0/\Theta_0)^2]}, \quad (1.10)$$

$$\xi_0 = -2\Theta_1/(\Theta_0 + q_0). \quad (1.11)$$

При выводе (1.9) — (1.11) использовалась малость $|\xi|$ в реакционной зоне ($|\xi| < |\xi_0|$) и условие $\Theta_1 \ll \Theta_0$. Заметим, что (1.10) дает связь между скоростью движения границы и величиной теплового потока, втекающего в область I. Если скорость движения границы задана, то из (1.10) можно найти величину теплового потока.

В приведенные выше соотношения входят неизвестные пока величины φ_m и Θ_1 . В случае реакции нулевого порядка ($n=0$), как легко заметить из (1.2) и (1.5), величины φ_m и Θ_1 равны единице. В остальных случаях для их нахождения нужно воспользоваться уравнением для концентрации, которое в системе координат, связанной с поверхностью, имеет вид:

$$\alpha = \frac{d^2 \eta}{d\xi^2} - \frac{d\eta}{d\xi} + \frac{1}{\omega^2} \Phi(\eta, \Theta) = 0, \quad (1.12)$$

где $\alpha = D/a$ — отношение коэффициента диффузии к коэффициенту температуропроводности. Для газов α — порядка единицы. Для конденсированных систем α очень мало и может быть положено равным нулю.

Граничные условия для (1.12):

$$\xi = 0: \quad \eta = \eta_n; \quad \xi \rightarrow -\infty: \quad \eta = 0, \quad (1.13)$$

где η_n — глубина превращения на поверхности. Величина η_n не является

дополнительным независимым параметром, а связана, как это будет видно из дальнейшего, с температурой и тепловым потоком на поверхности.

Производя в (1.12) такую же аппроксимацию источника, что и в уравнении теплопроводности, и учитывая (1.10) и (1.13), легко получить:

$$\eta = \begin{cases} \eta_n \exp(\xi/\alpha) - \frac{\gamma(\Theta_0 - q_0)}{\xi_0} \{\xi + (\alpha - \xi_0) [1 - \exp(\xi/\alpha)]\} & (|\xi| < |\xi_0|) \\ \eta_n \exp(\xi/\alpha) - \frac{\gamma(\Theta_0 - q_0)}{\xi_0} [\alpha \exp(-\xi_0/\alpha) - (\alpha - \xi_0)] \exp(\xi/\alpha) & (|\xi| > |\xi_0|), \end{cases} \quad (1.14)$$

где ξ_0 определено согласно (1.11).

Соотношения (1.9) и (1.14) принципиально позволяют выразить глубину превращения η как функцию безразмерной температуры Θ и далее с помощью (1.3) и (1.5) вычислить φ_m и Θ_1 .

Относительно физического смысла величин φ_m и Θ_1 следует отметить следующее. До появления теории Я. Б. Зельдовича были сделаны попытки рассчитать скорость горения с помощью введения понятия о так называемой температуре воспламенения T_v [8, 9]. Предполагалось, что при $T < T_v$ скорость реакции равна нулю, а при $T > T_v$ постоянна. Эта теория была подвергнута справедливой критике, поскольку вводила совершенно неопределенные по своему физическому содержанию величины (такие, как температура воспламенения). Расчет по изложенной выше схеме формально сходен с расчетом на основе понятия о температуре воспламенения (Θ_1 — аналог температуры воспламенения). Однако отличие заключается в том, что величины Θ_1 и φ_m не вводятся произвольно, а рассчитываются на основе таких же физических соображений, на которых построена первоначальная теория Я. Б. Зельдовича.

Расчет φ_m и Θ_1 для различных случаев теплового распространения фронта химической реакции приводится в остальных разделах настоящей работы.

Введем обозначения, удобные при дальнейшем рассмотрении задачи. Скорость, вычисленную в предположении, что величиной втекающего теплового потока можно пренебречь ($q_0 = 0$), назовем собственной скоростью распространения фронта реакции (ω_0). Скорость, вычисленную в предположении, что исходное вещество полностью реагирует в области I и не уносится в область II ($\eta_n = 1$), будем называть предельной (ω^*). Скорость, которая получается при выполнении обоих этих условий ($q_0 = 0$, $\eta_n = 1$ и, следовательно, $\Theta_0 = 1/\gamma$), обозначим ω_0^* .

2. ГОРЕНИЕ ГАЗОВ

Здесь рассмотрим случай, когда внешний источник тепла отсутствует, и в области II условно ввиду достаточно полного сгорания пренебрегаем тепловыделением за счет химической реакции. В этом случае предполагаем:

$$q_0 = 0, \quad \eta_n = 1, \quad \Theta_0 = 1/\gamma. \quad (2.1)$$

Формулы (1.10) и (1.11) при этом преобразуются к виду:

$$(\omega_0^*)^2 = 2\varphi_m \Theta_1 \gamma, \quad (2.2)$$

$$\xi_0 = -2\Theta_1 \gamma. \quad (2.3)$$

Производя в (1.14) при $|\xi| < |\xi_0|$ ($|\xi| \sim \Theta_1 \gamma \ll 1$) разложение в ряд по ξ и учитывая условия (2.1), получим:

$$\eta = \begin{cases} 1 - \xi^2/4\alpha\gamma\Theta_1 & (|\xi| < |\xi_0|) \\ (1 + \Theta_1\gamma/\alpha) \exp(\xi/\alpha) & (|\xi| > |\xi_0|). \end{cases} \quad (2.4)$$

Соотношения (1.9) при выполнении условий (2.1) принимают вид:

$$\Theta = \begin{cases} \xi^2/4\gamma^2\Theta_1 & (|\xi| < |\xi_0|) \\ [1 - (1 + \Theta_1\gamma) \exp(\xi/\alpha)]/\gamma & (|\xi| > |\xi_0|). \end{cases} \quad (2.5)$$

Исключив из (2.4) и (2.5) величину ξ , найдем связь между глубиной превращения (концентрацией) и температурой:

$$\eta = \begin{cases} 1 - \gamma\Theta/\alpha & (\Theta < \Theta_1) \\ (1 - \gamma\Theta)^{1/\alpha} & (\Theta > \Theta_1). \end{cases} \quad (2.6)$$

Из (2.6) видно, что даже в том случае, когда коэффициент температуропроводности не равен коэффициенту диффузии ($\alpha \neq 1$), в зоне реакции имеется подобие полей температур и концентраций.

С помощью (2.6) можно представить функцию $\varphi(\Theta)$ в следующем виде:

$$\varphi(\Theta) = \begin{cases} (\gamma\Theta/\alpha)^n \exp(-\Theta) & (\Theta < \Theta_1) \\ [1 - (1 - \gamma\Theta)^{1/\alpha}]^n \exp(-\Theta) & (\Theta > \Theta_1). \end{cases} \quad (2.7)$$

Из (2.7) легко найти максимум $\varphi(\Theta)$:

$$\Theta_m = n, \quad \varphi_m = (n\gamma/\alpha e)^n. \quad (2.8)$$

Для нахождения Θ_1 вычислим с помощью (2.7) интеграл в (1.5):

$$\begin{aligned} \int_0^{1/\gamma} \varphi(\Theta) d\Theta &= \int_0^{\Theta_1} (\gamma\Theta/\alpha)^n e^{-\Theta} d\Theta + \int_{\Theta_1}^{1/\gamma} [1 - (1 - \gamma\Theta)^{1/\alpha}]^n e^{-\Theta} d\Theta \simeq \\ &\simeq (\gamma/\alpha)^n [n! - (n\Theta_1^{n-1} + \dots) e^{-\Theta_1}]. \end{aligned}$$

При вычислении второго интеграла предполагается, что $\gamma, \gamma\Theta_1 \ll 1$.

Подставляя найденное значение интеграла и соотношение (2.8) в (1.5), получим уравнение для определения Θ_1 :

$$\Theta_1 = (e/n)^n [n! - (n\Theta_1^{n-1} + \dots) \exp(-\Theta_1)]$$

или приближенно:

$$\Theta_1 = n! (e/n)^n. \quad (2.9)$$

Для ширины реакционной зоны и скорости горения получаем:

$$\xi_0 = -2n! (e/n)^n \gamma, \quad (2.10)$$

$$(\omega_0^*)^2 = \frac{2n!}{\alpha^n} \gamma^{n+1}. \quad (2.11)$$

Выражение для скорости горения (2.11) совпадает (в соответствующих обозначениях) с найденными ранее [1, 2].

3. СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

При описании процессов распространения фронта химической реакции в конденсированной фазе не будем вникать в детальный механизм превращения вещества, выяснение которого представляет собой самостоятельную проблему, а проведем рассмотрение вопроса с общих позиций.

Переходя в (1.14) к пределу при $\alpha \rightarrow 0$, получим:

$$\eta = \begin{cases} \gamma \Theta_0 (1 - q_0/\Theta_0) (1 - \xi/\xi_0) & (|\xi| < |\xi_0|) \\ 0 & (|\xi| > |\xi_0|), \end{cases} \quad (3.1)$$

где ξ_0 определено согласно (1.11).

Соотношение (3.1) можно получить, если воспользоваться аппроксимацией источника, непосредственно из (1.12) при $\alpha=0$. Исключив из (1.9) и (3.1) величину ξ , найдем связь между глубиной превращения и температурой:

$$\eta = \begin{cases} \gamma \Theta_0 \{1 - \sqrt{(q_0/\Theta_0)^2 + [1 - (q_0/\Theta_0)^2] (\Theta/\Theta_1)}\} & (\Theta < \Theta_1) \\ 0 & (\Theta > \Theta_1). \end{cases} \quad (3.2)$$

Полагая в (3.2) $\Theta=0$, получим:

$$\Theta_0 = \eta_n/\gamma + q_0. \quad (3.3)$$

Это соотношение устанавливает баланс тепла в области I: оно складывается за счет выделения тепла в результате химической реакции в этой области и тепла, поступающего из области II. Заметим, что (3.3) можно было бы получить из сравнения первых интегралов уравнений (1.1) и (1.12) при $\alpha=0$.

Случай, когда можно пренебречь тепловым потоком, втекающим в конденсированную фазу. Из соотношений (1.10), (1.11) и (3.3) видно, что тепловым потоком, втекающим из области I в область II, можно пренебречь, если выполнено следующее условие:

$$q_0 \ll \Theta_0, \quad (3.4)$$

при этом выражения (1.10), (1.11), (3.3) принимают вид:

$$\omega_0^2 = 2\varphi_m \Theta_1/\gamma \Theta_0^2, \quad (3.5)$$

$$\xi_0 = -2\Theta_1/\Theta_0, \quad (3.6)$$

$$\eta_n = \gamma \Theta_0. \quad (3.7)$$

Обсудим те физические условия, при выполнении которых может реализоваться неравенство (3.4) и, следовательно, справедливы соотношения (3.5), (3.6), (3.7).

Предположим, что в области II нет независимых* дополнительных источников и весь тепловой поток оттуда в область I вызван реакированием вещества, проникающего туда из области I. Ясно, что при $\eta_n = 1$ этот тепловой поток равен нулю. Он может быть равен нулю также и в том случае, когда реакции в области II протекают в режиме самовоспламенения [10—11]. Последний случай может осуществляться при малом коэффициенте теплопроводности в области II, а также тогда, когда скорость движения вещества в этой области значительно превышает скорость движения поверхности. Последний фактор представляется особенно существенным, поскольку область II является газовой или дымовой газовой смесью, плотность которой много меньше плотности вещества в области I. В стационарном режиме $\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2$ (ρ_1, ρ_2 — плотность вещества, v_1 — скорость движения поверхности, v_2 — скорость движения вещества в области II в системе координат, связанной с поверхностью) и, следовательно, скорость движения вещества от поверхности в области II велика.

Перейдем к вычислению φ_m и Θ_1 , входящих в (3.5) и (3.6). В случае реакции нулевого порядка ($n=0$) величины φ_m и Θ_1 равны единице, и формула (3.5) с учетом (3.7) совпадает с формулой, полученной ранее [5]. В случае реакции ненулевого порядка следует воспользоваться (3.2), положив $q_0/\Theta_0 = 0$. Функция $\varphi(\Theta)$ при этом принимает вид:

$$\varphi(\Theta) = \begin{cases} [1 - \gamma \Theta_0 (1 - \sqrt{\Theta/\Theta_1})]^n \exp(-\Theta) & (\Theta < \Theta_1) \\ \exp(-\Theta) & (\Theta > \Theta_1). \end{cases} \quad (3.8)$$

Из (3.8) можно найти Θ_m и φ_m :

$$\Theta_m = [-\sqrt{\Theta_1} (1 - \gamma \Theta_0) / 2\gamma \Theta_0 + \sqrt{\Theta_1 (1 - \gamma \Theta_0)^2 / (2\gamma \Theta_0)^2 + n/2}]^2, \quad (3.9)$$

$$\varphi_m = [1 - \gamma \Theta_0 (1 - \sqrt{\Theta_m/\Theta_1})]^n \exp(-\Theta_m). \quad (3.10)$$

Подстановка (3.8), (3.9) и (3.10) в (1.5) приводит к несложному трансцендентному уравнению для определения Θ_1 . В общем случае это уравнение нужно решать численно, задаваясь значением $\gamma \Theta_0$.

Рассмотрим вначале случай, когда $\gamma \Theta_0 = \eta_n = 1$, т. е. случай полного выгорания исходного вещества в области I. При $\gamma \Theta_0 = 1$

$$\Theta_m = n/2, \quad \varphi_m = (n/2e \Theta_1)^{n/2}. \quad (3.11)$$

Подставляя (3.11) в (1.5) и вычисляя интеграл, получим уравнение относительно Θ_1 :

$$\Theta_1 = (2e/n)^{n/2} \left[\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) - \left(\frac{n}{2} \Theta_1^{n/2-1} + \dots\right) \exp(-\Theta_1) \right] \simeq (2e/n)^{n/2} \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right), \quad (3.12)$$

где

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt.$$

При вычислении интеграла предполагалось, что $\gamma \ll 1$ и $\operatorname{erf}(\sqrt{\Theta_1}) = 1$
 $(\operatorname{erf} z = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \int_0^z \exp(-t^2) dt)$. Последнее подтверждается результатами расчета.

Для ширины реакционной зоны и скорости горения получаем ($n \neq 0$):

$$\xi_0 = -2\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) (2e/n)^{n/2} \gamma, \quad (3.13)$$

$$(\omega_0^*)^2 = 2 \left[\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) \right]^{1-n/2} (n/2e)^{(n/2)^2} \gamma. \quad (3.14)$$

При $n=1$ формула (3.14) дает незначительное отличие в численном коэффициенте в выражении для скорости по сравнению с формулой, полученной в работе [6] (коэффициент $(2\pi/e)^{1/8} \approx 1,1$ вместо единицы по [6]). Отметим, что расчет с помощью методики [6] для случая $n=2$ не может быть произведен, ибо приводит к расходящимся интегралам.

В том случае, когда выгорание в области I неполное ($\gamma \Theta_0 \neq 1$), и часть горючего вещества сгорает в области II в режиме самовоспламенения, величину $\varphi_m \Theta_1$ приходится находить, как указывалось выше, из

| $\gamma \Theta_0$ | Θ_1 | φ_m | $\varphi_m \Theta_1$ |
|-------------------|------------|-------------|----------------------|
| 0,2 | 1,2 | 0,80 | 0,95 |
| 0,4 | 1,3 | 0,65 | 0,85 |
| 0,6 | 1,6 | 0,50 | 0,80 |
| 0,8 | 1,8 | 0,39 | 0,70 |
| 1,0 | 2,0 | 0,30 | 0,60 |

численного расчета по формулам (1.5), (3.8)—(3.10). В таблице приведены результаты такого расчета для реакции первого порядка ($n=1$) (достаточно хорошо согласующиеся с результатами работы [7]).

Скорость горения в этом случае определяется соотношением (3.5), зависящим от температуры поверхности ($\gamma \Theta_0$). Для каждого конкретного случая

$\gamma \Theta_0$ должна быть задана некоторым дополнительным соотношением, являющимся в математическом отношении определением поверхности.

Это может быть какое-либо термодинамическое соотношение (например, закон Клаузиуса — Клайперона) или, например, условие, связанное со скоростью оттока газов и прочностью образца.

Случай, когда скорость движения поверхности определяется тепловым потоком, втекающим в конденсированную фазу. В общем случае величины φ_m и Θ_1 , входящие в формулу (1.10), являются функцией от величин $\gamma \Theta_0$ и q_0/Θ_0 , т. е. от температуры и теплового потока на поверхности. Эти величины должны быть заданы для каждого конкретного случая двумя дополнительными соотношениями. Одним из них является условие, определяющее поверхность, второе может быть выбрано различными способами в зависимости от характера процесса. Например, если тепловой поток, втекающий в область I, есть следствие химических реакций в веществе, поступившем отсюда в область II, то, рассматривая процесс в последней, принципиально можно найти соотношение, связывающее скорость движения поверхности, температуру и тепловой поток на поверхности. Если же тепловой поток через поверхность возникает от независимого источника тепла, то величину q_0 нужно считать непосредственно заданной.

Численный расчет величин φ_m и Θ_1 в общем случае, как функций $\gamma \Theta_0$ и q_0/Θ_0 , можно произвести с помощью формул (1.3), (1.5) и (3.2), но он является весьма громоздким. Поэтому ограничимся рассмотре-

нием только тех случаев, для которых величина q_0/Θ_0 близка к единице. Как видно из (3.3), соотношение

$$q_0/\Theta_0 \simeq 1 \quad (3.15)$$

выполняется в том случае, когда теплом, выделяющимся за счет химической реакции в области I, можно пренебречь по сравнению с теплом, поступающим из области II в область I за счет теплового потока, т. е. в случае, когда выполняется неравенство:

$$\eta_{II}/\gamma \ll q_0. \quad (3.16)$$

Соотношение (3.15) соответствует михельсоновскому профилю распределения температуры в области I и при заданной температуре поверхности определяет связь между размерной скоростью горения и величиной втекающего потока.

С помощью (3.3) и (3.15) соотношение (1.10) можно преобразовать к виду:

$$\omega^2 = \varphi_m \Theta_1 / q_0 \eta_{II} = \varphi_m \Theta_1 / \Theta_0 \eta_{II}. \quad (3.17)$$

Вначале рассмотрим случай, когда отсутствует дополнительный источник тепла и тепловой поток, втекающий в область I, вызван сгоранием исходного вещества в области II. При этом $1/\gamma > q_0$ и неравенство (3.16) может быть выполнено только тогда, когда η_{II} очень мало и, следовательно, большая часть исходного вещества поступает из области I в область II. В таком случае скорость горения определяется процессами в области II. Примерами такого рода условий являются горения летучих (скорость горения определяют процессы в газовой фазе) и нелетучих ВВ, когда скорость горения определяется дымогазовой фазой. Так как скорость горения определяется процессами в области II, то при рассмотрении процессов в области I ее следует считать заданной. Соотношение (3.17) позволяет при этом вычислить глубину превращения на поверхности:

$$\eta_{II} = 1/\Theta_0 \omega^2. \quad (3.18)$$

Поскольку $\eta_{II} \ll 1$, в (3.18) сделано допущение, что $\varphi_m = \Theta_1 = 1$. Отметим, что, несмотря на малость глубины превращения, она может определять существенные для ряда конкретных моделей величины (например, механические свойства образца, условие образования пузырьков и т. п.).

Рассмотрим случай, когда имеется внешний дополнительный источник тепла, причем поступающее от него тепло значительно превосходит количество тепла, выделяющегося за счет химической реакции, и выполняется, следовательно, приближенное соотношение (3.15). Кроме того, предполагаем, что условием, определяющим поверхность, является условие полного превращения вещества в области I ($\eta_{II} = 1$). При $\eta_{II} = 1$ из (3.3) следует:

$$q_0/\Theta_0 = 1/(1 + 1/\gamma q_0). \quad (3.19)$$

Заметим, что равенство (3.19) не противоречит приближенному соотношению (3.15), поскольку в рассматриваемом случае $\gamma q_0 \gg 1$.

Из (3.2) с учетом равенства (3.19) и условия $\gamma q_0 \gg 1$ легко найти глубину превращения:

$$\eta = 1 - \Theta/\Theta_1 \quad (\Theta < \Theta_1); \quad \eta = 0 \quad (\Theta > \Theta_1). \quad (3.20)$$

Вычисление величин Θ_m , φ_m , Θ_1 можно произвести аналогично предыдущему; в результате

$$\Theta_m = n, \varphi_m = (n/e \Theta_1)^n, \Theta_1 = n! (e/n)^n. \quad (3.21)$$

Из (3.17) следует, что скорость движения поверхности

$$(\omega^*)^2 = (n!)^{1-n} (n/e)^{n^2} / q_0. \quad (3.22)$$

При переходе к размерным величинам в формуле (3.22) следует выразить температуру поверхности через величину теплового потока ($\Theta_0 = q_0$)¹.

Как и следовало ожидать, скорость движения поверхности в этом случае оказывается не зависящей от теплового эффекта реакции, а зависит только от скорости реакции и величины теплового потока, втекающего через поверхность. Поскольку скорость не зависит от теплового эффекта реакции, то соотношение (3.22) справедливо не только для экзотермических, но и для таких термонейтральных и эндотермических реакций, скорость которых сильно зависит от температуры. В частности, эти соотношения применимы для рассмотрения процессов линейного пиролиза.

В заключение отметим, что изложенная схема расчета может быть использована не только в случае, когда функция тепловыделения $\Phi(\eta, \Theta)$ имеет вид (1.2), но и в некоторых других случаях. Критерием применимости служит малость величины Θ_1/Θ_0 , полученной в результате расчета.

Поступила в редакцию
19/III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 100.
2. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 27.
3. J. B. Zeldovich, G. I. Barenblatt. Comb. and Flame, 1959, 3, 61.
4. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 129, 153.
5. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1960, 135, 1439.
6. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 151.
7. В. А. Струнин. ЖФХ, 1965, 39, 433.
8. P. Y. Daniell. Proc. Roy. Soc., 1930, 126, A, 393.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
10. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, 4, 27.
11. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 143.

¹ Соотношение (3.22) фактически является трансцендентным уравнением для размерной скорости движения поверхности.