

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗОНЫ ГОРЕНИЯ
В ПЛАВЯЩИХСЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЯХ**

*Е. В. Околович, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин,
К. Г. Шкадинский*

Большинство негазифицирующихся при горении конденсированных систем являются гетерогенными и представляют собой спрессованные смеси порошков разных (обычно двух) сортов, способных к химическому взаимодействию. При теоретическом изучении горения таких систем необходимо учитывать механизм транспорта и химического взаимодействия реагентов.

Наиболее широко разработана теория горения в гомогенных конденсированных средах [1—4]. Скорость тепловыделения в этом случае определяется скоростью химической реакции. Другой теоретически изучавшийся случай — горение гетерогенной системы, когда компоненты взаимодействуют через слой образующегося твердого продукта [5, 6].

В настоящей работе проводится теоретическое исследование простейшей модели горения с плавящимися в зоне прогрева компонентами; во фронте горения образуется жидкий продукт. Такие системы встречаются при горении смесей, используемых для синтеза тугоплавких соединений в волне горения [7, 8] и особенно при горении термитов [9, 10].

Постановка задачи

Рассмотрим следующую модель гетерогенной среды. Будем полагать, что твердые частицы одного компонента равномерно распределены среди твердых частиц второго. В зоне прогрева сначала плавятся частицы одного сорта и равномерно растекаются между твердыми частицами сферической формы радиуса r_0 более тугоплавкого компонента (рис. 1). Для простоты гетерогенная система разбивалась на совокупность ячеек размером R_0 . Величина R_0 связана выражением с числом твердых частиц более тугоплавкого компонента

$$N = \left(\frac{4}{3} \pi R_0^3 \right)^{-1}.$$

в единице объема исходной смеси. При достижении $T_{пл}$ происходит плавление твердых частиц второго компонента, после чего в ячейках одновременно протекают два процесса: 1) диффузия реагентов друг в друга; 2) химическое взаимодействие реагентов с об-

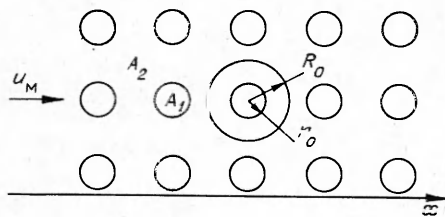


Рис. 1. Модель гетерогенной среды.

разованием жидкого продукта по реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3$.

В данной задаче можно пренебречь распределением температуры по ячейке (в каждой точке фронта много ячеек) ввиду того, что $Le/\gamma = \frac{DE(T_g - T_0)}{aRT_g^2} \ll 1$ [6]. Для жидкой фазы $D/a \sim 10^{-2} \div 10^{-4}$, в условиях горения $\gamma \sim 10^{-1}$, так что $Le/\gamma \sim 10^{-1} \div 10^{-3}$. Задача о стационарном распространении фронта горения в данной системе сводится к совместному рассмотрению процесса распространения тепла по всей совокупности ячеек.

Уравнение теплопроводности в системе координат, движущейся вместе с зоной горения, имеет вид

$$d/dx(\lambda/c \cdot dT/dx) - u_m \cdot dT/dx + 1/c \cdot \Phi(T, a_i) = 0, \quad (1)$$

граничные условия: $x=0, T=T_{пл}; \frac{dT}{dx} = \frac{u_m c}{\lambda} (T_{пл} - T_0^*); x=\infty, T=T_g$.
Здесь $T_0^* = T_0 = \frac{L_i}{c} \left(\frac{r_0}{R_0}\right)^3 - \frac{L_2}{c} \left[1 - \left(\frac{r_0}{R_0}\right)^3\right]$, L_i — теплота плавления i -го компонента. Выражение для $(dT/dx)_{T_{пл}}$ можно получить из решения задачи об инертном прогреве системы от T_0 до $T_{пл}$ с учетом плавления компонентов.

Общая функция тепловыделения определяется суммой функций тепловыделения в отдельных ячейках

$$\Phi = N Q_i \mu_i \nu_i k_0 e^{-E/RT} \int_0^{R_0} a_1^{n_1} a_2^{n_2} 4\pi r^2 dr, \quad (2)$$

где Q_i, n_i — тепловой эффект и порядок реакции по i -му компоненту; μ_i — молекулярный вес i -го компонента ($Q_1 \mu_1 \nu_1 = Q_2 \mu_2 \nu_2$). Концентрации реагентов a_i определяются из решения диффузионной задачи в отдельной ячейке

$$u_m \frac{\partial a_i}{\partial x} = D_0 e^{-E_g/RT} \rho \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial a_i}{\partial r} \right) - \nu_i \mu_i k_0 e^{-E/RT} a_1^{n_1} a_2^{n_2}, \quad (3)$$

$$T = T_{пл} \quad \begin{cases} 0 < r < r_0, & a_1 = 1, & a_2 = 0 \\ r_0 < r < R_0, & a_1 = 0, & a_2 = 1, \end{cases}$$

$$T_{пл} < T < T_g \quad \begin{cases} r = 0 \\ r = R_0 \end{cases} (\partial a_i / \partial r) = 0,$$

$$T = T_g \quad \int_0^{R_0} a_1 a_2 4\pi r^2 dr = 0.$$

В системе (1)–(3) удобно сделать замену $(dT/dx) = q$ и перейти к независимой переменной T (координата x восстанавливается с помощью

$$\text{соотношения } x = \int_{T_{пл}}^T q^{-1} dT)$$

$$(\lambda/c) q (dq/dT) - u_m q + \Phi/c = 0, \quad (4)$$

$$T = T_{пл}, \quad q = (u_m c / \lambda) (T_{пл} - T_0^*); \quad T = T_g, \quad q = 0,$$

$$u_m q \frac{\partial a_i}{\partial T} = D_0 e^{-E_g/RT} \rho \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial a_i}{\partial r} \right) - \nu_i \mu_i k_0 e^{-E/RT} a_1^{n_1} a_2^{n_2}.$$

Первый интеграл (4) при введении усредненной концентрации реагентов $\bar{a}_i = \int_0^{R_0} a_i 4\pi r^2 dr \left(\frac{4}{3} \pi R_0^3\right)^{-1}$ приводит к выражению для темпе-

ратуры горения

$$T_r = \begin{cases} T_0^* + (Q_1/c)(r_0/R_0)^3, & \text{если } r_0 < r_0^* = \left(\frac{\nu_1 \mu_1}{\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2} \right)^{1/3} R_0 \\ T_0^* + (Q_2/c)[1 - (r_0/R_0)^3], & \text{если } r_0 > r_0^* \end{cases} \quad (5)$$

где r_0^* — радиус, отвечающий стехиометрическому составу исходной смеси. Последние соотношения означают, что T_r определяется по компоненту, взятому в недостатке.

Система (2), (4) приводилась к следующему безразмерному виду:

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = w - \frac{\exp[\theta/(1 + \beta\theta)]}{\sigma} \psi(a_i); \quad \frac{dX}{d\theta} = \frac{1}{\sigma};$$

где

$$\psi(a_i) = \int_0^1 a_1^{n_1} a_2^{n_2} d\xi^3;$$

$$\theta = 0, \sigma = w(-\theta_0^*); \quad \theta = \theta_r, \sigma = 0;$$

$$w\sigma \frac{\partial a_i}{\partial \theta} = \frac{1}{\Omega^2} \exp[\varepsilon\theta/(1 + \beta\theta)] \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial a_i}{\partial \xi} \right) - \gamma_i a_1^{n_1} a_2^{n_2} \exp[\theta/(1 + \beta\theta)];$$

$$\theta = 0 \begin{cases} 0 < \xi < \xi_0, & a_1 = 1, & a_2 = 0 \\ \xi_0 < \xi < 1, & a_1 = 0, & a_2 = 0; \end{cases}$$

$$0 < \theta < \theta_r \begin{cases} \xi = 0 \\ \xi = 1 \end{cases} (\partial a_i / \partial \xi) = 0;$$

$$\theta = \theta_r \int_0^1 a_1 a_2 d\xi^3 = 0.$$

Здесь $\xi = r/R_0$, $X = x/(\lambda/cu_*)$, $\beta = RT_{пл}/E$, $\varepsilon = E_g/E$, $\theta = E(T - T_{пл})/RT_{пл}^2$,

$$w = u_m/u_*, \quad \sigma = \frac{q}{[(c/\lambda)(RT_{пл}/E)u_*]}, \quad \gamma_i = \frac{RT_{пл}^2}{E} \frac{c}{Q_i}, \quad u_* = \left[\frac{\lambda}{c} k_0 \exp(-E/RT_{пл}) \times \right. \\ \left. \times \nu_i \mu_i \frac{Q_i}{c} (E/RT_{пл}^2) \right]^{1/2}, \quad \xi_0^* = \left(\frac{\nu_1 \mu_1}{\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2} \right)^{1/3}, \quad \Omega = \frac{u_*}{\left[\frac{\lambda}{c} \frac{D_0 \exp(-E_g/RT_{пл}) \rho}{R_0^2} \right]^{1/2}}$$

основной параметр, определяющий особенности процесса горения (отношение скорости реакции к скорости диффузии при температуре плавления). Ω пропорционален R_0 , что при фиксированной величине $r_0/R_0 = \xi_0$ означает также и пропорциональную зависимость Ω от размера исходных частиц более тугоплавкого компонента r_0 .

Результаты численных расчетов

Известно [11], что энергия активации диффузии E_g в жидкой фазе мала. Поэтому в дальнейшем рассмотрим случай слабо активированной диффузии ($E_g = 8 \div 15$ ккал/моль), когда $\varepsilon = E_g/E \ll 1$. Наиболее существенна зависимость скорости горения w от параметра Ω , т. е. от размера исходных частиц (ξ_0 для стехиометрической смеси фиксировано), представленная на рис. 2 ($\varepsilon = 0.01$). С уменьшением размера исходных частиц скорость горения возрастает и затем ($\Omega < 10^{-1}$) насы-

щается. Увеличение размера частиц ведет к уменьшению скорости горения при $r_0 \rightarrow \infty, \omega \rightarrow 0$.

Изменение размера исходных частиц приводит к существенному изменению структуры фронта горения (рис. 3). При малых r_0 функция тепловыделения сосредоточена вблизи T_r (рис. 3, а). С ростом размера частиц происходит расширение зоны реакции, максимум функций тепловыделения смещается от T_r к $T_{пл}$ (рис. 3, б, в). Все более значительная часть вещества реагирует в зоне, где скорость тепловыделения мала. При больших r_0 максимум функции тепловыделения подходит очень близко к $T_{пл}$.

С целью выяснения влияния различных зон фронта горения на скорость горения проводился численный эксперимент, связанный с искусственным обрывом функции тепловыделения,

начиная с некоторой точки фронта \bar{X} (при $X < \bar{X}$ $\varphi(a_i) = \int_0^1 a_1^{n_1} a_2^{n_2} d\xi^3$,

при $X > \bar{X}$ $\varphi(a_i) = 0$). Из рис. 4 видно, что при больших значениях Ω появляется зона, тепловыделение в которой не оказывает влияния на скорость горения. Эту зону, следуя [5], назовем зоной догорания.

Таким образом, при больших Ω во фронте горения можно условно выделить три зоны (см. рис. 3, б—г). В первой зоне идет прогрев и плавление смеси. Вторая — зона распространения, тепловыделение в которой определяет скорость горения. Глубина превращения и температура, достигаемые в этой зоне, меньше конечных. Ширина зоны

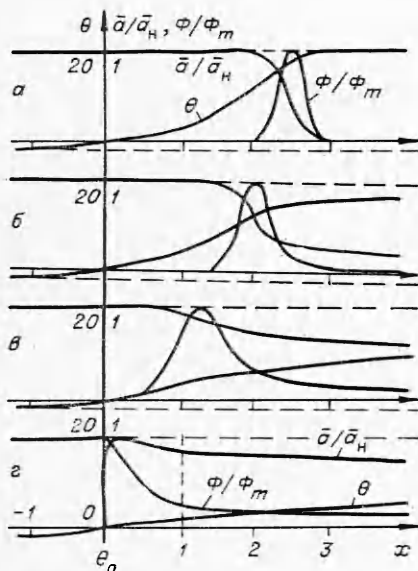


Рис. 3. Структура фронта горения при Ω равном 10^{-1} (а), 1 (б), 10 (в) и 10^2 (г).

Рис. 5. Профили концентраций компонентов в ячейках в максимуме функции тепловыделения при Ω равном 10^{-1} (а), 1 (б), 10 (в) и 10^2 (г).

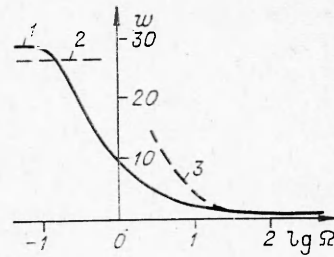


Рис. 2. Зависимость скорости горения от параметра Ω ($\theta_r = 20, \theta_0^* = -2, \xi_0 = (0,5)^{1/3}, \nu_1 \mu_1 = \nu_2 \mu_2, n_1 = n_2 = 0,5$). 1 — точное значение; 2 — кинетическая скорость; 3 — диффузионная скорость.

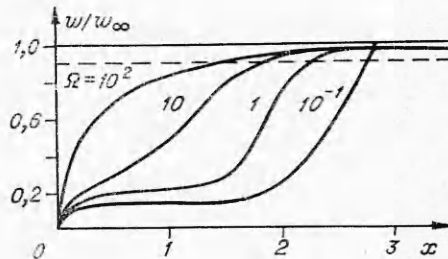
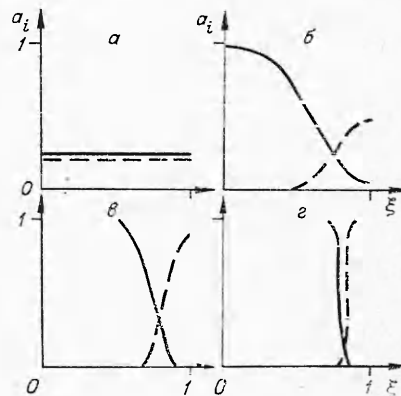


Рис. 4. Изменение относительного значения скорости горения с возрастанием x/x_{fr} .



распространения порядка ширины зоны прогрева ($x_{пр} = (\lambda/cu_m)$). Третья зона — зона догорания, ширина которой при больших размерах исходных частиц ($\Omega \gg i$) много больше $x_{пр} = (\lambda/cu_m)$.

Рассмотрим профили концентраций реагентов в ячейке для каждого из приведенных на рис. 3 случаев. При малых размерах частиц (рис. 5, а) в зоне прогрева реагенты полностью перемешиваются, в результате чего реакция протекает гомогенно. Скорость тепловыделения определяется скоростью химической реакции, но не диффузии. Данный режим может быть назван кинетическим режимом горения. С ростом r_0 смещение в зоне прогрева ухудшается (рис. 5, б, в). При больших r_0 смещение отсутствует (рис. 5, г). Скорость тепловыделения определяется скоростью диффузии реагентов к зоне реагирования — реакционной поверхности. Этот режим можно назвать диффузионным режимом горения.

Системы (2), (4) в предельных случаях кинетического и диффузионного режимов допускают приближенное аналитическое решение.

Кинетический режим горения

В данном случае исходные компоненты плавятся и успевают полностью перемещаться в зоне прогрева, в результате чего реакция тепловыделения становится гомогенной.

Распределение концентраций компонентов по r отсутствуют в зоне реакции, поэтому можно обычным образом ввести глубину превращения $\eta = (a_i^{(H)} - a_i)/(a_i^{(H)} - a_i^{(K)})$. Функция тепловыделения (2) принимает вид

$$\Phi(T, \eta) = Qk_{эфф}e^{-E/RT}(1 - \eta)^{n_1}(b - \eta)^{n_2}. \quad (6)$$

Здесь $Q = Q_1(r_0/R_0)^3$ (считаем, что первый компонент взят в недостатке);

$$k_{эфф} = \frac{k_0 v_i \mu_i}{(a_i^{(H)} - a_i^{(K)})} (a_1^{(H)})^{n_1} (a_2^{(H)} - a_2^{(K)})^{n_2}, \quad b = \frac{a_2^{(H)}}{(a_2^{(H)} - a_2^{(K)})} \geq 1$$

(если смесь стехиометрическая $r_0 = r_0^*$, то $b = 1$).

Картина распространения фронта горения соответствует тепловой теории Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого [12, 13] — узкая по сравнению с зоной прогрева область, где происходит реакция, сосредоточена вблизи температуры горения (см. рис. 3, а). Для определения скорости горения приближенно проинтегрируем (4), следуя работе [12]:

$$u_m^2 = \frac{2\lambda}{c^2} \frac{1}{(T_r - T_0^*)^2} \int_{T_{пл}}^{T_r} \Phi(T, \eta) dT, \quad (7)$$

где $\Phi(T, \eta)$ определяется (6). Усреднив глубину превращения в зоне реакции (положим под интегралом в (7) $\eta = 1/2$), получим

$$u_m^2 = 2 \left(\frac{1}{2}\right)^{n_1} \left(b - \frac{1}{2}\right)^{n_2} \frac{\lambda}{c} \frac{RT_r^2/E}{T_r - T_0^*} k_{эфф} e^{-E/RT_r}. \quad (8)$$

Численные расчеты подтверждают справедливость формулы (8) пока верно приближение узкой по температуре зоны реакции, если $n_1 + n_2 \leq 2$.

Диффузионный режим горения

Протекание реакции характеризуется наличием в каждой ячейке реакционной поверхности (реально размеры зоны реакции в ячейке становятся много меньше размера самой ячейки). Реакция осуществляется путем подвода реагентов к поверхности реакции диффузией через образующийся жидкий продукт. Реагенты пространственно разделены, в каждой из областей $0 < r < r_s$ и $r_s < r < R_0$ (r_s — радиус реакционной поверхности) находится один из реагентов и продукт¹.

На скорость горения в диффузионном режиме оказывает влияние лишь тепловыделение в зоне распространения. В этой зоне мало выгорание, т. е. в ячейке успевает прореагировать узкий слой исходных компонентов. Поэтому на скорость тепловыделения в зоне распространения не окажет влияния кривизна прореагировавшего слоя и конечность размеров ячейки. Таким образом, для нахождения функции тепловыделения в зоне распространения можно при рассмотрении реакции в ячейке перейти от конечной сферы к бесконечной плоской модели. Сферичность ячейки сказывается через функцию тепловыделения, которая имеет вид

$$\varphi_i = D\rho \left| \left(\frac{\partial a_i}{\partial r} \right)_{r_s} \right| 4\pi r_s^2. \quad (9)$$

Перепишем систему (1), (3) с учетом последних замечаний

$$(\lambda/c) (dq/dx) - u_m q + (Q_i/c) N \varphi_i = 0, \quad (10)$$

$$x = 0, q = (u_m c / \lambda) (T_{пл} - T_0^*); \quad x = \infty, q = 0,$$

$$\frac{\partial a_i}{\partial t^*} = \partial^2 a_i / \partial r^2, \quad (11)$$

$$t^* = 0 \quad \begin{cases} r < r_s = r_0, & a_1 = 1, & a_2 = 0 \\ r > r_s = r_0, & a_1 = 0, & a_2 = 1, \end{cases}$$

$$t^* > 0 \quad \begin{cases} r = r_s(t^*), & a_1 = a_2 = 0 \\ r = -\infty, & a_1 = 1 \\ r = \infty, & a_2 = 1, \end{cases}$$

где $t^* = \frac{\rho}{u_m} \int_0^x D dx$. Недостающее для уравнений диффузии граничное условие получим из закона сохранения массы компонента. Полная масса первого компонента равна

$$\rho \int_{-\infty}^{r_s(t^*)} a_1 dr + \rho \frac{v_1 \mu_1}{v_3 \mu_3} \int_{-\infty}^{\infty} a_3 dr,$$

а изменение ее

$$\frac{\partial}{\partial t^*} \rho \int_{-\infty}^{r_s(t^*)} a_1 dr + \frac{\partial}{\partial t^*} \rho \frac{v_1 \mu_1}{v_3 \mu_3} \int_{-\infty}^{r_s(t^*)} (1 - a_1) dr + \frac{\partial}{\partial t^*} \rho \frac{v_1 \mu_1}{v_3 \mu_3} \int_{r_s(t^*)}^{\infty} (1 - a_2) dr = 0.$$

С учетом (11) и условия $v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 = v_3 \mu_3$ получим окончательно

$$-\frac{1}{v_1 \mu_1} D \rho \left(\frac{\partial a_1}{\partial r} \right)_{r_s} = \frac{1}{v_2 \mu_2} D \rho \left(\frac{\partial a_2}{\partial r} \right)_{r_s}. \quad (12)$$

Решение диффузионной задачи (11) будем искать в классе автомодельных решений. Считаем $a_i(r, t^*) = a_i[(r - r_0)^2 / t^*]$, $r_s - r_0 = A \sqrt{t^*}$,

¹ Рассматривался также случай с различными коэффициентами диффузии реагентов в продукте. Математические выкладки при этом несколько усложняются, а качественная картина остается прежней.

где A — постоянная величина, определяемая из граничных условий. Решением будут профили концентраций реагентов в ячейках

$$1 - a_1 = [1 + \operatorname{erf}((r - r_0)/2\sqrt{t^*})] : [1 + \operatorname{erf}(A/2)] \quad (13)$$

и

$$1 - a_2 = [1 - \operatorname{erf}((r - r_0)/2\sqrt{t^*})] : [1 - \operatorname{erf}(A/2)]. \quad (14)$$

Здесь $\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-t^2} dt$ — функция ошибок.

Дифференцируя (13), (14) по r найдем массовые потоки реагентов к реакционной поверхности:

$$D\rho \left(\frac{\partial a_1}{\partial r} \right)_{r_s} = -D\rho \frac{1}{\sqrt{\pi t^*}} \frac{\exp(-A^2/4)}{1 + \operatorname{erf}(A/2)} \quad (15)$$

и

$$D\rho \left(\frac{\partial a_2}{\partial r} \right)_{r_s} = D\rho \frac{1}{\sqrt{\pi t^*}} \frac{\exp(-A^2/4)}{1 - \operatorname{erf}(A/2)}.$$

A определяется из условия (12), которое сводится к трансцендентному уравнению

$$\operatorname{erf}(A/2) = (v_2\mu_2 - v_1\mu_1) / (v_2\mu_2 + v_1\mu_1).$$

Если $v_1\mu_1 = v_2\mu_2$, то $A=0$ и реакционная поверхность неподвижна $r_s = r_0$.

Уравнение (10) перепишем в эквивалентном виде

$$d(q \exp(-x/x_{np})) / dx + (c/\lambda) (Q_1/c) N\varphi_1 \exp(-x/x_{np}) = 0, \quad (16)$$

где, согласно (9) и (15),

$$\varphi_1 = \frac{D\rho}{\sqrt{\frac{\pi\rho}{u_m} \int_0^x Ddx}} \frac{\exp(-A^2/4)}{1 + \operatorname{erf}(A/2)} 4\pi \left(r_0 + A \sqrt{\frac{\rho}{u_m} \int_0^x Ddx} \right)^2.$$

Для определения скорости горения проинтегрируем (16) по x от 0 до $\bar{x} \gg x_{np}$ (на скорость горения влияет тепловыделение лишь в зоне, ширина которой порядка x_{np})

$$u_m = \frac{\exp(-A^2/4)}{1 + \operatorname{erf}(A/2)} \frac{Q_1/c}{T_{пл} - T_0^*} \frac{3}{R_0^3} \sqrt{\frac{u_m \rho}{\pi}} I, \quad (17)$$

где

$$I = \int_0^{\bar{x}} \frac{\left(r_0 + A \sqrt{\frac{\rho}{u_m} \int_0^x Ddx} \right)^2}{\sqrt{\int_0^x Ddx}} e^{-\frac{x}{x_{np}}} Ddx. \quad (18)$$

Замена $z = \sqrt{\frac{1}{x D(T_{пл})} \int_0^x Ddx}$ приводит (18) к виду

$$I = 2 \sqrt{D(T_{пл}) \bar{x}} \int_0^1 \left(r_0 + A \sqrt{\frac{D(T_{пл}) \rho \bar{x}}{u_m}} z \right)^2 \exp\left(-\frac{\bar{x}}{x_{np}} \int_0^{z^2 \bar{x}} \frac{D(T_{пл})}{x D} dy \right) dz.$$

Существенно, что в показателе экспонента стоит большой параметр $\bar{x}/x_{np} \gg 1$. Применяя к последнему интегралу формулу Лапласа [14],

получим $I = \sqrt{\pi D (T_{пл}) x_{пр} r_0^2}$. После подстановки последнего выражения в (17) с учетом соотношения $v_1 \mu_1 Q_1 = v_2 \mu_2 Q_2$ и (5) получим окончательно формулу для скорости горения в диффузионном режиме

$$u_m = \frac{3B}{h} \frac{T_\Gamma - T_0^*}{T_{пл} - T_0^*} \frac{\sqrt{(\lambda/c) D (T_{пл}) \rho}}{r_0}. \quad (19)$$

Здесь

$$B = \begin{cases} 1 & r_0 < r_0^* \\ [r_0^3 / (R_0^3 - r_0^3)] (v_2 \mu_2 / v_1 \mu_1) & r_0 > r_0^* \end{cases}$$

$$h = [1 + \operatorname{erf}(A/2)] / \exp(-A^2/4) \quad (\text{при } A=0, h=1).$$

Реально $B/h \approx 1$. В безразмерном виде

$$\omega = (3B/h) (\Omega \theta \xi_0)^{-1}. \quad (20)$$

Здесь $v = (T_{пл} - T_0^*) / (T_\Gamma - T_0^*)$.

В отличие от скорости горения в кинетическом режиме (8) диффузионная скорость горения слабо (линейно) зависит от T_Γ . Поскольку максимум тепловыделения находится вблизи $T_{пл}$, скорость горения существенно зависит от $T_{пл}$.

Интегрируя (10) с граничными условиями $x=0, T=T_{пл}, q = (T_{пл} - T_0^*) / x_{пр}$, определим температурный профиль в диффузионном режиме горения

$$T - T_{пл} = (T_{пл} - T_0^*) \left(e^{x/x_{пр}} \left(1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{x}{x_{пр}}} \right) - 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{x}{x_{пр}}} \right). \quad (21)$$

Температурные профили, определенные по (21) (штриховая кривая на рис. 3, з) и с помощью ЭВМ, совпадают в зоне распространения, тепловыделение в которой определяет скорость горения.

Определим условие применимости допущений, сделанных при решении диффузионной задачи в ячейке. Автомодельные решения уравнений диффузии были найдены в результате пренебрежения кривизной прореагировавшего слоя в зоне распространения, т. е. $\Delta_{рас} / r_0 \ll 1$, где $\Delta_{рас}$ — толщина прореагировавшего слоя к концу зоны распространения (при $x \approx x_{пр}$), определяемая уравнением

$$\frac{4}{3} \pi \Delta_{рас}^2 r_0^2 \rho \approx \int_0^{x_{пр}} D \rho \left| \left(\frac{\partial a}{\partial r} \right)_{r_s} \right| 4 \pi r_0^2 dx.$$

Используя (15) и (19), найдем

$$\Delta_{рас} = r_0 (T_{пл} - T_0^*) / (T_\Gamma - T_0^*) \quad (22)$$

и окончательно получим границу применимости автомодельных решений

$$\phi = (T_{пл} - T_0^*) / (T_\Gamma - T_0^*) \ll 1.$$

Зависимость скорости горения от параметра ϕ определялась на ЭВМ. Из рис. 6 видно, что при $\phi \leq 0.7$ ошибка приближенного значения скорости по (20) не превышает 30%. Отметим, что с ростом энергии активации диффузии закономерности горения изменяются, причем наиболее сильно в диффузионном режиме. Анализ результатов счета на ЭВМ показывает, что рассмотренные выше аналити-

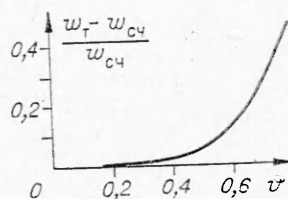


Рис. 6. Отклонение точного значения скорости ($w_{сч}$) от приближенного (w_r) в зависимости от параметра ϕ .

ческие приближения остаются справедливыми при $\epsilon \leq 0,2$ (ошибка скорости горения по (20) не превышает 30%).

Области реализации кинетического и диффузионного режимов горения

Кинетический режим реализуется при выполнении условия полного перемешивания компонентов в зоне прогрева, т. е. необходимо чтобы

$$t_{\text{диф}} \ll t_{\text{пр}}^{\text{пл}}, \quad (23)$$

где $t_{\text{диф}} \approx r_0^2/D(T_r)$ — время диффузионного перемешивания компонентов; $t_{\text{пр}}^{\text{пл}} \approx (\rho\lambda/cu_m^2) \ln \frac{T_r - T_0^*}{T_{\text{пл}} - T_0^*}$ — время прогрева смеси от $T_{\text{пл}}$ до T_r .

Из (23) следует оценка для размера исходных частиц в кинетическом режиме

$$r_0^2 \ll \frac{\lambda}{c} \frac{D(T_r)\rho}{u_m^2} \ln \frac{T_r - T_0^*}{T_{\text{пл}} - T_0^*}. \quad (24)$$

При подстановке в (24) реальных значений физических величин ($a = \lambda/c\rho \sim 10^{-2}$ см²/с, $D \sim 10^{-5}$ см²/с, $v_{\text{лин}} = u_m/\rho \approx 1$ см/с, $\ln \frac{T_r - T_0^*}{T_{\text{пл}} - T_0^*} \sim 1$)

оказывается, что кинетический режим горения реализуется для размера исходных частиц порядка микрона ($r_0 \ll 10$ мкм). Если выполняется условие (24), то значения скорости, определяемые по (8), совпадают с результатами счета на ЭВМ, при увеличении размера частиц значения расходятся (см. рис. 2, 2).

Необходимое условие протекания реакции в диффузионном режиме

$$t_r \ll t_{\text{диф}}, \quad (25)$$

где $t_r \approx \frac{\rho}{k_0 \exp(-E/RT_{\text{пл}})}$ — время реакции при $T_{\text{пл}}$ (в зоне распространения $T \approx T_{\text{пл}}$); $t_{\text{диф}} \approx \Delta_{\text{рас}}^2/D(T_{\text{пл}})$ — время диффузии компонентов к поверхности реакции ($\Delta_{\text{рас}}$ — толщина прореагировавшего слоя к концу зоны распространения). С учетом (22) из (25) получим оценку для размера исходных частиц в диффузионном режиме

$$r_0^2 \gg \frac{D(T_{\text{пл}})\rho}{k(T_{\text{пл}})} \left(\frac{T_r - T_0^*}{T_{\text{пл}} - T_0^*} \right)^2.$$

На рис. 2, 3 представлена зависимость приближенной скорости горения, рассчитанной по формуле (20), от параметра Ω . При $\Omega > 10^2$ хорошо совпадают приближенные и точные значения. Увеличение размера исходных частиц (Ω пропорционален r_0) на три порядка приводит к переходу горения из кинетического режима в диффузионный. Следовательно, диффузионный режим горения реализуется при размерах частиц порядка миллиметра (кинетический при $r_0 \sim 1$ мкм).

В заключение укажем один из экспериментальных способов, по которому можно определить, происходит ли горение в исследуемой системе в кинетическом или диффузионном режиме. Зависимость скорости горения от T_0 и Q (от степени разбавления исходного состава инертной добавкой) обычно характеризуется следующими дифференциальными коэффициентами:

$$K_T = \partial(\ln u_m)/\partial T_0, \quad K_Q = c\partial(\ln u_m)/\partial Q.$$

В кинетическом режиме горения, согласно (8)

$$K_T/K_Q \approx 1, \quad K_T \approx \frac{E}{2RT_T^2}.$$

В диффузионном режиме K_T и Q заметно отличаются по величине. Согласно (19)²

$$K_T/K_Q = \frac{T_T - T_0^*}{T_{пл} - T_0^*} > 1, \quad K_T = (T_{пл} - T_0^*)^{-1}.$$

Величина температурных коэффициентов зависит от размера исходных частиц. Численный расчет зависимости температурных коэффициентов от параметра Ω представлен на рис. 7. С увеличением размера исходных частиц чувствительность скорости горения к изменению начальной температуры и теплового эффекта уменьшается, при этом величина отношения K_T/K_Q растет.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

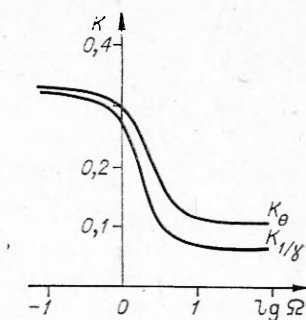


Рис. 7. Изменение температурных коэффициентов в зависимости от параметра Ω .

Поступила в редакцию
16/11 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 151.
2. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1965, 3.
3. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 3.
4. Д. А. Ваганов, С. И. Худяев. ФГВ, 1969, 5, 2.
5. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2.
6. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1974, 10, 3.
7. А. Г. Мержанов.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. М., «Наука», 1975.
8. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
9. А. С. Дубровин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. М., «Наука», 1975.
10. А. А. Шилдовский. Основы пиротехники. М., «Машиностроение», 1973.
11. Д. К. Белашенко. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М., «Атомиздат», 1970.
12. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 27.
13. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1966.
14. А. Эрдейи. Асимптотические разложения. М., Физматгиз, 1962.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПХА, ПММА И КАТАЛИЗАТОРА С ПОМОЩЬЮ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ И ТЕРМОПАРНОЙ МЕТОДИК

О. П. Коробейничев, А. А. Зенин, А. Г. Терещенко,
В. М. Пучков

Исследование структуры волны горения конденсированных систем весьма важно для установления механизма горения, определения основных стадий и их кинетических параметров в зонах горения и разработки на основе этих данных модели горения. До сих пор основным количественным методом изучения внутренней структуры волны горения

² Впервые метод определения режима горения по величине отношения температурных коэффициентов был предложен в работе [5].