

10. Е. Е. Никитин, Н. Д. Соколов. Изд. АН СССР, сер. физ., 1960, 24, 996.
11. H. J. Kolker. J. Chem. Phys., 1966, 44, 582.
12. H. J. Kolker. Z. Naturforsch., 1968, 23a, 1102.
13. N. S. Snider. J. Chem. Phys., 1966, 45, 3299.
14. С. Ф. Тимашев, В. А. Каминский, Н. А. Брунов. ТЭХ, 1968, 4, 758.
15. Н. А. Брунов, В. А. Каминский, С. Ф. Тимашев. ТЭХ, 1970, 6, 91.
16. Н. Н. Туницкий. Методы физико-химической кинетики. М., «Химия», 1972.
17. J. C. Kesck, G. Saggier. J. Chem. Phys., 1965, 43, 2284.
18. Е. В. Ступоченко, Т. Н. Сафарян. ТЭХ, 1966, 2, 783.
19. Т. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко, Н. М. Пручкина. ТЭХ, 1969, 5, 173.
20. Т. Н. Сафарян. Канд. дисс. М., 1968.
21. Б. В. Куксенко, С. А. Лосев. ТЭХ, 1969, 5, 468.
22. Б. В. Куксенко, С. А. Лосев. ТЭХ, 1969, 5, 476.
23. С. А. Лосев. ТЭХ, 1969, 5, 787.
24. Т. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко. Химия высоких энергий, 1971, 5, 195.
25. А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко. ПМТФ, 1963, 3, 41.
26. Е. В. Ступоченко. ПМТФ, 1963, 4, 103.
27. Е. В. Ступоченко, А. И. Осипов. Элементарные процессы химии высоких энергий. М., «Наука», 1965, стр. 81.
28. А. И. Осипов, А. Н. Хмелевский, Р. В. Хохлов. ЖЭТФ, 1973, 65, 537.

УДК 536.46

К ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ

А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин

(Москва)

Реакции экзотермического превращения в порошкообразных смесях компонентов, взаимодействующих с образованием конденсированных продуктов, могут протекать в режиме горения, что находит широкое применение в ряде областей химии и металлургии (синтез тугоплавких соединений в волне горения, металлотермическое восстановление металлов из окислов и др.) [1—3].

Теоретический анализ закономерностей распространения фронта экзотермической реакции в гетерогенной конденсированной среде сталкивается с рядом принципиальных трудностей, обусловленных спецификой процессов химического превращения в этих системах.

Необходимым условием протекания реакции в смешанных системах является предварительное смешение реагентов. В конденсированных смесях ввиду малых скоростей взаимного транспорта компонентов стадия смешения, как правило, лимитирующая, поэтому модель горения таких систем в той или иной форме должна включать механизм переноса реагентов. При этом необходимо учитывать, что в условиях, когда скорость реакции лимитируется скоростью переноса компонентов, тепло реакции выделяется не во всем объеме вещества, а локально — в слое продукта, образующегося по мере смешения компонентов, что в принципе, должно приводить к сложному многомерному распределению температур в реакционной зоне. Вопрос о температурном поле зоны реакции имеет важное методическое значение при теоретическом описании распространения фронта горения в конденсированных смесях и требует специального анализа. Для выяснения качественной картины стационарного распространения фронта горения в конденсированных смесях рассмотрим модельную систему из упорядоченных слоев реагирующих компонентов (рис. 1). Подобная идеализация реальных смешанных систем неоднозначна

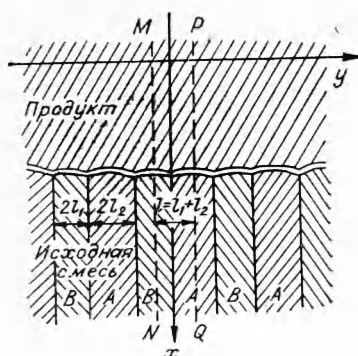


Рис. 1.

но применялась в теории горения смесевых порохов [4—6]. В качестве схемы взаимодействия реагентов примем распространенную в химии конденсированных веществ модель реакционной диффузии [7—8], предполагающую, что при взаимном контакте исходных компонентов мгновенно образуется новая фаза — продукт реакции. Состав этой фазы (т. е. соотношение между исходными компонентами) не является строго определенным, а может меняться в некоторых пределах (область гомогенности), определяемых фазовой диаграммой данной конкретной системы. Перераспределение концентраций в слое продукта (в пределах области гомогенности) не сопровождается заметным

тепловым эффектом — основное тепловыделение происходит непосредственно в момент образования новой фазы, т. е. на границах раздела фаз. Скорость тепловыделения определяется скоростью транспорта реагентов через слой продукта. Следует заметить, что в рассматриваемой модели влияние неоднородности поля температур при горении должно быть наиболее выраженным, поскольку принятый механизм взаимодействия соответствует предельно локализованному тепловыделению (на поверхностях раздела фаз).

Постановка задачи. Система уравнений. Структура среды, изображенной на рис. 1, периодична по пространству (с периодом l). Поэтому при исследовании распространения фронта горения в слоевой системе достаточно рассматривать один из элементов этой структуры, например, область между плоскостями MN и PQ . Предположим, что в соответствии с фазовой диаграммой системы $A-B$ исходные компоненты могут образовывать однородную фазу AB с шириной области гомогенности (c_1, c_2), где c — относительная концентрация вещества A . Диффузионный перенос в пределах области гомогенности приводит к перемещению ее границ y_1, y_2 (рис. 2); при этом происходит непрерывное превращение исходных веществ A и B в продукт AB . Переход вещества из чистого компонента в фазу AB сопровождается выделением тепла.

В соответствии с предположением о реакционной диффузии считаем, что тепловыделение происходит непосредственно в момент перехода, т. е. на границах y_1 и y_2 . Пусть Q_A, Q_B — тепловые эффекты соответствующих переходов, отнесенные к единице массы. Для простоты будем предполагать равенство плотностей ($\rho_A = \rho_B = \rho_{AB}$), что позволяет считать характерные размеры системы в целом независимыми от времени¹. Движение границ y_1, y_2 будет до тех пор, пока в фазе продукта не установится некоторая определенная равновесная концентрация \bar{c} ($c_1 \leq \bar{c} \leq c_2$), значение которой зависит от соотношения исходных компонентов. Положение границ в конечном состоянии (\bar{l}_1 и \bar{l}_2) определяется равенствами:

$$\bar{l}_1 = l_1 E \left(\frac{l_2}{l} - c_1 \right) + \frac{1 - c_1}{c_1} l_2 E \left(c_1 - \frac{l_2}{l} \right), \quad \bar{l}_2 = \frac{c_2}{1 - c_2} \cdot l_1 E \left(\frac{l_2}{l} - c_2 \right) + l_2 E \left(c_2 - \frac{l_2}{l} \right),$$

¹ Можно показать, что проведенное ниже рассмотрение остается справедливым и для более общего случая: $\rho_A \neq \rho_B$, $\rho_{AB}^{-1} \rho_A^{-1} = c(\rho_B^{-1} - \rho_A^{-1})$, т. е. когда удельный объем продукта является промежуточным между значениями ρ_A^{-1} , ρ_B^{-1} и линейно меняется с изменением концентраций c . Обобщение последующих соотношений на указанный случай достигается заменой концентраций c на величину $c' = \frac{(1+\Delta)c}{1+\Delta c}$, где $\Delta = (\rho_B / \rho_A) - 1$.

где l_1, l_2 — характерные размеры слоев каждого из компонентов, $l = l_1 + l_2$, $E(x)$ — единичная функция ($E(x) = 0, x < 0; E(x) = 1, x \geq 0$).

Задача о стационарном распространении фронта горения в исследуемой системе сводится к совместному рассмотрению процесса неизотермической диффузии в области с подвижными границами и процесса распространения тепла при действии тепловых источников на этих границах. Соответствующие уравнения запишем в системе координат, движущейся вместе с фронтом со скоростью u в направлении оси x , как это обычно принято при исследовании стационарного горения.

Уравнение диффузии рассматривается в области фазы AB

$$-u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \right), \quad y_1(x) < y < y_2(x), \quad x < 0 \quad (1)$$

при граничных условиях:

$$c(y_i) = c_i; \quad -\bar{l}_1 < y_1 < 0, \quad 0 < y_2 < \bar{l}_2, \quad \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{|y_i|=\bar{l}_i} = 0. \quad (2)$$

Коэффициент диффузии D в общем случае является функцией температуры T и концентрации

$$D = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(c). \quad (3)$$

Здесь E — энергия активации диффузии, k_0 — предэкспонент, R — универсальная постоянная, $f(c)$ — некоторая функция концентрации, нормированная на свое максимальное значение ($f(c) \leq 1$).

Закон движения границ $y_1(x), y_2(x)$ определяется из условия неразрывности потока диффундирующего компонента

$$-\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{y_i} \cdot \left. \frac{\partial y_i}{\partial x} \right| + \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y_i} = u \cdot \frac{C_i}{D(T, c)} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial x} \quad (i = 1, 2) \quad (4-5)$$

$$C_1 = c_1, \quad C_2 = -1 + c_2, \quad |y_i| < \bar{l}_i. \quad (6)$$

Уравнение теплопроводности (a — коэффициент теплопроводности)

$$-u \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(a \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(a \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (7)$$

справедливо во всей области $-\infty < x < \infty, -l_1 < y < l_2$ за исключением границ $y_1(x), y_2(x)$, на которых происходит выделение тепла и градиент теплового потока претерпевает разрыв. Баланс тепла на границах $y_1(x), y_2(x)$ приводит к следующим соотношениям для скачка производных:

$$\left[\left[a \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial x} - a \frac{\partial T}{\partial y} \right] \right]_{y_i} = \frac{Q_i}{c_T} \cdot u \cdot \frac{\partial y_i}{\partial x}, \quad (8)$$

$$Q_1 = Q_B, \quad Q_2 = -Q_A. \quad (9)$$

Здесь c_T — теплоемкость единицы массы среды (полагается одинаковой для всех фаз), символом $[[\Phi]]_{y_i}$ обозначена разность $\Phi(y_i + \epsilon) - \Phi(y_i - \epsilon)$ при $\epsilon \rightarrow 0$. Граничные условия для уравнения (7) в предположении отсутствия тепловых потерь во внешнюю среду имеют вид

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=-l_1} = \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=l_2} = 0; \quad T(x = \infty) = T_0, \quad (10)$$

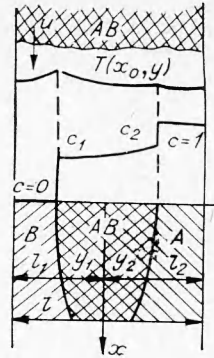


Рис. 2.

где T_0 — начальная температура системы. Коэффициент температуропроводности в дальнейшем будем считать постоянным в пределах каждой из фаз

$$a = a_1 (-l_1 < y < y_1); \quad a = a_2 (y_1 < y < y_2); \quad a = a_3 (y_2 < y < l_2).$$

Безразмерные уравнения. Параметры задачи. Для выделения основных параметров, определяющих решение задачи, система (1) — (10) приводилась к безразмерному виду. Естественным масштабом для расстояний в поперечном направлении (по оси y) в рассматриваемой системе является величина $l = l_1 + l_2$ (масштаб гетерогенности). В качестве масштабов для температуры, расстояния вдоль направления распространения фронта и скорости горения выбирались соответственно величины: $T_* = \frac{RT_r^2}{E}$, $\bar{x}_* = \frac{\gamma a_*}{u_*}$, $u_* = \sqrt{\frac{\gamma a_*}{l \rho (T_r)}} \left(\bar{v} = \frac{RT_r^2}{E(T_r - T_0)} \right)$, характеризующие температурный интервал, размер зоны реакции и скорость распространения фронта при горении гомогенных систем [9]. Характерное время тепловыделения при реакционной диффузии можно представить в виде

$$t_p(T_r) = \bar{l}^2 / D_*,$$

где

$$D_* = k_0 \cdot e^{-E/RT_r}; \quad T_r = T_0 + \frac{Q_1 \bar{l}_1 - Q_2 \bar{l}_2}{c_r \cdot l}; \quad \bar{l} = \bar{l}_1 + \bar{l}_2.$$

В качестве a_* выбиралась наибольшая из $\{a_1, a_2, a_3\}$. В соответствии с принятым масштабом введем в рассмотрение безразмерные величины:

$$\xi = \frac{x}{l} \cdot \sqrt{\frac{D_*}{\gamma a_*}}, \quad \eta = \frac{y}{l}, \quad \omega = \frac{u \cdot \bar{l}}{\sqrt{\gamma a_* D_*}}, \quad \theta = \frac{E(T - T_r)}{RT_r^2}. \quad (11)$$

В новых переменных система имеет вид:

$$-\omega \frac{\partial c}{\partial \xi} = \delta \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\bar{D}(\theta, c) \cdot \frac{\partial c}{\partial \xi} \right) + \left(\frac{\bar{l}}{l} \right)^2 \cdot \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\bar{D}(\theta, c) \cdot \frac{\partial c}{\partial \eta} \right), \quad (12)$$

$$|\eta_i| < \frac{\bar{l}_i}{l}; \quad c(\eta_i) = c_i; \quad \left. \frac{\partial c}{\partial \eta} \right|_{|\eta_i| = \frac{\bar{l}_i}{l}} = 0, \quad i = 1, 2, \quad \eta_1 < \eta < \eta_2, \quad \xi < 0, \quad (13)$$

$$\bar{D} = \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) \cdot f(c), \quad \beta = RT_r/E, \quad (14)$$

$$-\delta \left(\frac{\partial c}{\partial \xi} \right)_{\eta_i} \cdot \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial \xi} \right) + \left(\frac{\bar{l}}{l} \right)^2 \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial \eta} \right)_{\eta_i} = C_i \cdot \frac{\omega}{\bar{D}(\theta, c)} \cdot \frac{\partial \eta_i}{\partial \xi}, \quad i = 1, 2, \quad (15)$$

$$C_1 = c_1; \quad C_2 = +c_2 - 1, \quad (16)$$

$$\xi < 0, \quad |\eta_i| < \frac{\bar{l}_i}{l}, \quad \xi = 0, \quad \eta_i = 0, \quad (17)$$

$$-\omega \gamma \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{a}{a_*} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) + \frac{1}{\delta} \cdot \left(\frac{\bar{l}}{l} \right)^2 \cdot \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{a}{a_*} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right), \quad (18)$$

$$\left[\left[\delta \cdot \frac{a}{a_*} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \eta_i}{\partial \xi} - \frac{a}{a_*} \cdot \left(\frac{\bar{l}}{l} \right)^2 \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) \right]_{\eta_i} \right] = \delta \cdot \bar{Q}_i \cdot \omega \cdot \frac{\partial \eta_i}{\partial \xi}, \quad i = 1, 2, \quad (19)$$

$$\left. \left(\frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) \right|_{\eta_i = \frac{l_i}{l}} = 0; \quad \theta(\xi = \infty) = -\frac{i}{\gamma}, \quad (20)$$

$$\bar{Q}_i = \frac{Q_i \cdot l}{Q_1 \cdot \bar{l}_1 - Q_2 \cdot \bar{l}_2}, \quad \delta = \frac{D_*}{a_* \gamma}. \quad (21)$$

В результате решения ω должна быть определена как функция безразмерных параметров, входящих в соотношения (12) — (21). При анализе уравнений необходимо учитывать, что параметр δ , составленный из отношения характерных времен массо- и теплопереноса (D_*/a_*) и величины γ^{-1} , характеризующей тепловое самоускорение реакции, существенно меньше единицы. Для конденсированных систем значение D_*/a_* не превышает 10^{-3} . В условиях горения $\gamma^{-1} \sim 10$, при этом $\delta \leq 10^{-2}$.

Структура зоны реакции. Для выяснения структуры зоны реакции проведем оценку отдельных членов в соотношениях (12) — (21). В соответствии с выбранными масштабами изменение безразмерных переменных в зоне реакции по порядку величин составляет:

$$\Delta \xi \sim 1, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \sim 1, \quad \Delta \eta_1 \sim \frac{\bar{l}_1}{l}, \quad \Delta \eta_2 \sim \frac{\bar{l}_2}{l}.$$

При этом из уравнений (18) — (20) имеем ($\omega \sim 1$, $a/a_* \sim 1$)

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} \sim \delta \cdot \left(\frac{l}{l} \right)^2; \quad \left[\left[\frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right] \right]_{\eta_i} \sim \delta \cdot \frac{l}{l} \quad (i = 1, 2).$$

Учитывая граничные условия $\left. \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right|_{\eta_i = \frac{l_i}{l}} = 0$, получаем оценку величины $\frac{\partial \theta}{\partial \eta}$ в зоне реакции

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta} \sim \delta \cdot \frac{l}{l}; \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) \sim \delta \cdot \frac{l}{l}, \quad \theta = \theta(\xi), \quad (22)$$

которая показывает, что заметный перепад температур в перпендикулярном к слоям направлении может быть только в сильно нестехиометрических смесях (при $\frac{l}{l} \sim \delta^{-1}$). Последний случай, по-видимому, не представляет интереса ввиду отсутствия значительного саморазогрева в системе (максимальная температура при распространении фронта реакции в такой смеси была бы на порядок меньше температуры горения стехиометрического состава). Поэтому, не ограничивая общности рассмотрения, можно утверждать, что распределение температур в конденсированных слоевых системах всегда имеет одномерный характер (в направлении распространения фронта горения). Полученный результат а posteriori подтверждает правильность выбора масштабов и последующих оценок величин. Заметим далее, что абсолютный размер зоны реакции $x_p \sim \sqrt{\delta^{-1}}$ во много раз превышает характерный размер слоев; в

результате границы раздела фаз являются сильно вытянутыми в продольном направлении и почти параллельными оси x (рис. 3). При таком расположении границ процесс диффузии практически происходит в перпендикулярном к распространению фронта направлении. Последнее можно показать непосредственно из диффузионных уравнений путем оценки отдельных членов, которая показывает, что отношение членов уравнений, характеризующих продольный (в направлении x) и поперечный (в направлении y) перенос, порядка δ . Применительно к реальным гетерогенным системам, составленным из частиц (роль масштабов l_1 , l_2 играют их характерные размеры), полученные здесь результаты озна-

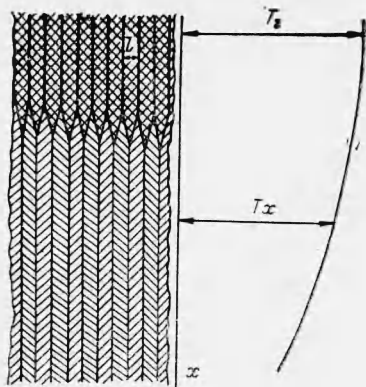


Рис. 3.

позволяет свести рассматриваемую задачу к уравнениям, описывающим горение гомогенных конденсированных систем. Интегрируя все члены (18) по координате η в пределах $(-l_1/l, l_2/l)$ и учитывая соотношения (19), (20), (22), имеем с точностью до величин порядка δ :

$$\omega \gamma \cdot \frac{d\theta}{d\xi} + \frac{d}{d\xi} \left(\bar{a} \cdot \frac{d\theta}{d\xi} \right) + \omega \cdot \Phi = 0, \quad (23)$$

$$\Phi = \bar{Q}_2 \cdot \frac{d\eta_2}{d\xi} + \bar{Q}_1 \cdot \frac{d\eta_1}{d\xi}; \quad \bar{a} = \frac{a_1}{a_*} \left(\eta_1 + \frac{l_1}{l} \right) + \frac{a_2}{a_*} (\eta_2 - \eta_1) + \frac{a_3}{a_*} \left(\frac{l_2}{l} - \eta_2 \right). \quad (24)$$

Уравнение (23) описывает распространение тепловой волны в одно-родной (в направлении, нормальном к движению фронта) среде при наличии объемного источника тепла. Скорость тепловыделения определяется законом нарастания слоя продукта, т. е. положением границ $\eta_1(\xi)$, $\eta_2(\xi)$ в системе координат, связанной с фронтом. Опуская в диффузионных уравнениях (12), (15), (16) члены с малым параметром δ , имеем следующую краевую задачу для определения $\eta_1(\xi)$, $\eta_2(\xi)$:

$$\left. \begin{aligned} - \left(\frac{l}{l} \right)^2 \omega \cdot \frac{\partial c}{\partial \xi} &= \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\bar{D}(\theta) \cdot f(c) \cdot \frac{\partial c}{\partial \eta} \right), \quad \xi < 0, \quad \eta_1 < \eta < \eta_2; \\ \bar{D}(\theta) &= \exp(\theta/l + \beta\theta); \\ \bar{D}(\theta) \cdot f(c_1) \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial \eta} \right)_{\eta_1} &= \omega \cdot \left(\frac{l}{l} \right)^2 \cdot c_1 \frac{\partial \eta_1}{\partial \xi}; \\ \bar{D}(\theta) \cdot f(c_2) \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial \eta} \right)_{\eta_2} &= \omega \cdot \left(\frac{l}{l} \right)^2 \cdot (c_2 - 1) \cdot \frac{\partial \eta_2}{\partial \xi}; \\ c(\eta_1) = c_1; \quad c(\eta_2) = c_2; \quad |\eta_i| < \frac{l_i}{l}; \quad \left(\frac{\partial c}{\partial \eta} \right)_{\eta_i = \frac{l_i}{l}} &= 0, \quad \eta_i(0) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Систему (25) следует рассматривать совместно с уравнением теплопроводности, поскольку коэффициенты диффузии являются функциями температуры θ . В силу (22) функцию $\bar{D}(\theta)$ можно вынести из-под знака дифференцирования в уравнении диффузии. Вводя новую переменную $d\xi_1 = \frac{-\bar{D}(\theta) \cdot l^2}{\omega \cdot l^2} d\xi$, задачу (25) можно записать в виде:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial c}{\partial \xi_1} \right) &= \frac{\partial}{\partial \eta} \left(f(c) \cdot \frac{\partial c}{\partial \eta} \right), \quad \xi_1 > 0, \quad \eta_1 < \eta < \eta_2; \\ \left(\frac{\partial c}{\partial \eta} \right)_{\eta_1} &= - \frac{c_1}{f(c_1)} \cdot \frac{\partial \eta_1}{\partial \xi_1}, \quad \left(\frac{\partial c}{\partial \eta} \right)_{\eta_2} = \frac{1 - c_2}{f(c_2)} \cdot \frac{\partial \eta_2}{\partial \xi_1}; \\ c(\eta_i) = c_i; \quad \left(\frac{\partial c}{\partial \eta} \right)_{\eta_i = \frac{l_i}{l}} &= 0; \quad \eta_i(0) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Система (26) не содержит каких-либо величин, зависящих от температуры, и решается независимо от уравнения теплопроводности. В результате решения можно определить положения границ

$$\eta_1 = f_1(\xi_1, P_c); \quad \eta_2 = f_2(\xi, P_c) \quad (27)$$

или в дифференциальной форме:

$$-\frac{d\eta_1}{d\xi_1} = f'_1(\xi_1, P_c) = \varphi_1(\eta_1, P_c); \quad -\frac{d\eta_2}{d\xi} = f'_2(\xi, P_c) = \varphi_2(\eta_2, P_c).$$

Здесь через P_c обозначена совокупность параметров $\{c_1, c_2, l_1/l_2\}$, определяющих решения (26). Возвращаясь к переменной $d\xi = \frac{-\omega \cdot l^2}{\bar{D}(\theta) \bar{l}^2} d\xi_1$, окончательно получим $\left(\omega_1 = \omega \cdot \frac{l^2}{\bar{l}^2}\right)$:

$$\omega_1 \cdot \frac{d\eta_1}{d\xi} = \bar{D}(\theta) \cdot \varphi_1(\eta_1, P_c), \quad \omega_1 \cdot \frac{d\eta_2}{d\xi} = \bar{D}(\theta) \cdot \varphi_2(\eta_2, P_c). \quad (28)$$

Интересно отметить, что неизотермичность процесса диффузии (при коэффициенте D , зависящем от температуры) никак не отразилась на виде закона для скорости движения границ¹. Отсюда следует важный в методическом отношении вывод о том, что при исследовании процессов неизотермической диффузии можно пользоваться изотермическими законами нарастания слоя продукта (с учетом температурной зависимости коэффициента диффузии). Соотношение (27), вообще говоря, устанавливает некоторую функциональную связь между значениями η_1, η_2

$$F(\eta_1, \eta_2) = 0, \quad (29)$$

что позволяет ввести единую величину, характеризующую глубину превращения в системе, и выразить через нее значения η_1, η_2 , а следовательно, и функции φ_1 и φ_2 . В качестве такой величины можно принять

$$z = \frac{\eta_2 + \frac{\bar{Q}_1}{\bar{Q}_2} \eta_1}{\bar{l}_2 - \frac{\bar{Q}_1}{\bar{Q}_2} \bar{l}_1} l, \quad 0 < z < 1. \quad (30)$$

Учитывая (30), имеем: $\eta_1 = \eta_1(z)$; $\eta_2 = \eta_2(z)$; $\varphi_1 = \varphi_1(z)$, $\varphi_2 = \varphi_2(z)$. Скорость тепловыделения Φ можно представить в виде:

$$\Phi = (\bar{Q}_2 \cdot \bar{l}_2 - \bar{Q}_1 \cdot \bar{l}_1) \frac{1}{l} \cdot \frac{dz}{d\xi}; \quad \Phi = \frac{\bar{Q}_2}{\omega_1} \cdot \bar{D}(\theta) \cdot \varphi(z);$$

$$\varphi(z) = \varphi_2(z) + \frac{\bar{Q}_1}{\bar{Q}_2} \varphi_1(z). \quad (31)$$

Таким образом, задача о распространении фронта горения в рассматриваемой слоевой системе сводится к совместному решению уравнения теплопроводности и кинетического уравнения (31), определяющего закон нарастания слоя продукта. При этом функции $\varphi_i(z)$ определяются из решения краевой задачи (26) с учетом (28) — (30).

¹ Аналогичная ситуация имеет место в случае, если коэффициент диффузии является функцией толщины слоя продукта $D = D(\theta, \eta_1, \eta_2) f(c)$.

Для некоторого интервала изменения аргументов выражения для функций f и φ можно получить в явном виде. Действительно, непосредственной проверкой легко убедиться, что при $|\eta_i| < \frac{l_i}{l}$ задача (26) имеет автомодельное решение: $c = c(\sqrt{\xi_1}/\eta, c_1, c_2)$. Из условий $c(\sqrt{\xi_1}/\eta_1, c_1, c_2) = c_1$, $c(\sqrt{\xi_1}/\eta_2, c_1, c_2) = c_2$ имеем

$$\eta_1 = -\alpha_1 \sqrt{\xi_1}, \quad \eta_2 = \alpha_2 \sqrt{\xi_1}, \quad \eta_1 = -(\alpha_1/\alpha_2) \eta_2, \quad (32)$$

где α_1, α_2 — константы, значения которых определяются граничными концентрациями c_1, c_2 ($\alpha_1 = \alpha_1(c_1, c_2)$, $\alpha_2 = \alpha_2(c_1, c_2)$). Дифференцируя соотношения (32) по ξ_1 , получим:

$$\frac{d\eta_1}{d\xi_1} = \frac{\alpha_1^2}{2 \cdot \eta_1} = \varphi_1; \quad \frac{d\eta_2}{d\xi_1} = \frac{\alpha_2^2}{2\eta_2} = \varphi_2. \quad (33)$$

Выражения (33) для скорости движения границ соответствуют так называемому параболическому закону взаимодействия, часто наблюдаемому экспериментально при изучении кинетики взаимодействия гетерогенных конденсированных систем. Зависимость (33) остается справедливой, пока одна из границ (η_1 или η_2) не достигнет предельного значения $(-\frac{l_1}{l}, \frac{l_2}{l})$. Начиная с момента касания, положение одной из границ остается неизменным (соответствующая функция φ обращается в нуль), а скорость движения другой отличается от закона (33). Величина этого участка (при произвольном соотношении компонентов) определяется шириной области гомогенности продукта. Для узких областей ($\frac{c_2 - c_1}{c_1} \ll 1$) обе границы практически одновременно достигают своих предельных положений.

Горение стехиометрической смеси при параболическом законе взаимодействия. Рассмотрим случай, когда параболический закон (33) будет справедлив на всей стадии тепловыделения, т. е. обе границы (η_1 и η_2) одновременно достигают своих предельных значений. В стехиометрической смеси ($\bar{l} = l$) последнее будет иметь место при условии $\frac{l_1}{l_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \alpha(c_1, c_2)$. Выражая величины η_1, η_2 через глубину превращения z : $\eta_1 = z \cdot \frac{l_1}{l}$; $\eta_2 = z \cdot \frac{l_2}{l}$, задачу о распространении фронта горения можно представить в виде:

$$\omega \gamma \cdot \frac{d\theta}{d\xi} + \frac{d}{d\xi} (\bar{a}_{\varphi} \cdot \frac{d\theta}{d\xi}) = \omega \cdot \frac{dz}{d\xi}; \quad \omega \cdot \frac{dz}{d\xi} = -\frac{\bar{D}_{\varphi}(\theta)}{z}; \quad (34)$$

$$z = 0, \quad \theta = \theta_0 = -\frac{1}{\gamma}; \quad z = 1, \quad \theta = \theta_r = 0, \quad \bar{a}_{\varphi} = \bar{a}_u + z(\bar{a}_n - \bar{a}_u). \quad (35)$$

Здесь ω — безразмерная скорость горения, подлежащая определению, $\gamma = RT_r^2 c_r l / E (Q_1 l_1 - Q_2 l_2)$, $T_r = T_0 + \frac{Q_1 l_1 - Q_2 l_2}{c_r l}$ — температура горения,

$$\bar{D}_{\varphi}(\theta) = 2^{-1} [\alpha_1 + \alpha_2]^2 \exp(\theta/l + \beta\theta),$$

$\bar{a}_u = \frac{l_1}{l} \bar{a}_1 + \frac{l_2}{l} \bar{a}_2$, $\bar{a}_n = \bar{a}_2$ — значения коэффициентов температуропроводности для исходной смеси и продуктов реакции соответственно.

Система (34), (35) эквивалентна одному уравнению первого порядка

$$\frac{dz}{d\theta} = \frac{\bar{a}_{\text{эф}}}{z\omega^2} \cdot \frac{\bar{D}_{\text{эф}}(\theta)}{[(\theta - \theta_0)\gamma - z]}$$

с граничным условием $z\left(\theta = -\frac{1}{\gamma}\right) = 0$, $z(0) = 1$. При сильной зависимости скорости тепловыделения от температуры ($\gamma \ll 1$) приближенное интегрирование этого уравнения [10] приводит к выражению

$$\omega^2 = 6\bar{D}_{\text{эф}}(0) \cdot \frac{\bar{a}_u + \bar{a}_n}{3F(\bar{a}_n/\bar{a}_u)},$$

где F — слабая функция величины $x = \bar{a}_n/\bar{a}_u$: $F(x) = \frac{x+1}{x-1} \left[\frac{x+1}{x-1} - \frac{2x \ln x}{(x-1)^2} \right]$; $2/3 < F(x) < 1$; $F(1) = 2/3$; $F(0) = F(\infty) = 1$. Обращаясь к связи между размерной и безразмерной скоростями распространения фронта горения (11), окончательно получим:

$$u = \frac{\sqrt{6\gamma}}{l} \sqrt{D_{\text{эф}}(T_r) \cdot a_{\text{эф}}}, \quad (36)$$

$$D_{\text{эф}}(T_r) = 2^{-1} (\alpha_1 + \alpha_2)^2 \cdot k_0 \cdot e^{-E/RT_r}, \quad a_{\text{эф}} = \frac{a_n + a_u}{3F(a_n/a_u)}.$$

Анализируя зависимость скорости от параметров, следует отметить, что величина u непрерывно падает с ростом характерного размера слоев в отличие от случая газифицирующихся слоевых систем, где зависимость $u(l)$ насыщается при увеличении l ($u(l=\infty) \neq 0$) [11].

Указанное различие, имеющее принципиальный характер, связано с тем, что в конденсированных слоевых системах ($\frac{D}{Q} \ll 1$) выделяющее-

ся при реакции тепло всегда равномерно распределяется в перпендикулярном к слоям направлении. Последнее исключает возможность локального распространения стационарного фронта горения по поверхности контакта, что может иметь место при горении газифицирующихся систем [6, 11].

Роль теплопотерь. Зависимость скорости горения от размера частиц, определяемая выражением (36), не связана с предположением о параболическом законе нарастания слоя продукта на всем этапе тепловыделения, а является прямым следствием рассматриваемой модели взаимодействия и допущения об отсутствии теплопотерь. Действительно, обращаясь к системе (12) — (21), можно заметить, что безразмерные параметры задачи II, не зависят от величины l (при заданном составе смеси, т. е. при отношении l_1/l_2), откуда следует $u \sim \frac{1}{l} \omega(\Pi_i)$. При наличии потерь тепла в окружающую среду, граничное условие (21) примет вид

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right|_{\eta=\eta_i} = \frac{lqE}{\delta^{1/2} \lambda \cdot RT_r^2} = \bar{q},$$

где величина q характеризует потери тепла из рассматриваемого элемента слоевой системы. При этом, в число параметров, определяющих решение (12) — (21), войдет величина \bar{q} , характеризующая относительный уровень теплопотерь в рассматриваемой системе. Зависимость $u(l)$ в этом случае будет отличаться от $u \sim l^{-1}$, поскольку

$\omega = \omega [Pi, \bar{q}(l)]$. Наличие обратной связи между скоростью распространения фронта и величиной тепловых потерь, как известно [9, 12], приводит к срыву горения при определенном уровне теплотерь \bar{q} , превышающем некоторое критическое значение

$$q = lq \cdot \frac{E}{\delta^{1.2} \lambda \cdot RT_f^2} > \bar{q}_{кр}.$$

В случаях, когда величина q не падает быстрее, чем l^{-1} (в реальных ситуациях q возрастает вместе с l), последнее неравенство означает, что стационарное горение невозможно при значениях l , больших некоторого $l_{кр}(q)$, т. е. в условиях теплотерь фронт горения может распространяться лишь при малых масштабах гетерогенности в достаточно мелкодисперсных смесях.

Результаты анализа распространения фронта горения в слоевой системе позволят сформулировать определенный подход к описанию распространения фронта экзотермической реакции в реальных конденсированных смесях. Поскольку характерные размеры фронта горения значительно превышают размер частиц, достаточно малому элементу объема зоны горения можно приписать определенную температуру, мало отличающуюся от истинных локальных температур в частицах, содержащихся в этом объеме. Тем самым в тепловом отношении реальная смесь заменяется некоторой однородной средой (с определенным коэффициентом теплопереноса), после чего задача о горении конденсированной смеси сводится к рассмотрению обычного в теории горения уравнения теплопроводности с некоторым объемным источником тепловыделения. Реальная гетерогенность среды проявляется в особом виде закона, определяющего скорость тепловыделения в системе. Нахождение вида этого закона (или уравнений, его определяющих) является основной задачей при формулировании модели горения конкретных смесевых конденсированных систем. Этот результат общий для гетерогенных систем с конденсированными продуктами реакции и применим не только к системам, реагирующим по механизму реакционной диффузии (случай наиболее сильно выраженной тепловой неоднородности реакционной зоны), но и при других механизмах взаимодействия компонентов.

Существенным препятствием на пути теоретического описания процесса взаимодействия в реальных конденсированных смесях является неопределенность поверхности контакта между частицами различных компонентов. При взаимодействии компонентов по механизму реакционной диффузии скорость тепловыделения $\varphi(z)$ можно рассматривать как произведение функции $s(z)$ и $\varphi_0(z)$, характеризующих соответственно удельную поверхность взаимодействия и закон нарастания слоя продукта в условиях плоскопараллельного контакта компонентов. Теоретическое определение $s(z)$ в реальных системах не представляется возможным, но заметим, что в распространенном случае смесей с различными характерными размерами частиц отдельных компонентов зависимость $s(z)$ является падающей, причем для частиц неправильной формы (а также при широких фракциях размеров частиц) это падение более сильное.

В связи с трудностями теоретического предсказания зависимости $\varphi(z)$ особое значение приобретает вывод о возможности использования изотермических кинетических законов для описания неизотермического превращения. Последнее позволяет определять характер функции $\varphi(z)$ на основании экспериментальных результатов, полученных в изотермических условиях.

Авторы благодарны А. Г. Мержанову за внимание к работе и полезное обсуждение.

Поступила в редакцию
27/XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Металлотермические процессы в химии и металлургии. Новосибирск, «Наука», 1971.
2. Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко. Восстановление окислов металлов алюминием. М., «Металлургия», 1967.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
4. Б. В. Новожилов. ЖФХ, 1962, 36, 11.
5. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1962, 144, 6.
6. В. Б. Либрович. ПМТФ, 1962, 4.
7. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М., ИЛ, 1968.
8. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. М., 1971.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
10. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2.
11. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
12. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, II, 159.

УДК 662.221+536.46

О ВЛИЯНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

А. П. Глазкова

(Москва)

Молекула вторичных взрывчатых веществ состоит, как правило, из углерода, водорода, азота и кислорода в различных соотношениях. При горении ВВ происходит внутримолекулярное окисление, в ходе которого горючие элементы окисляются до углекислоты и воды, а окислы азота, являющиеся окислителем для горючих элементов молекулы, восстанавливаются при полном сгорании до элементарного азота. Естественно предположить, что в процессе горения окисление горючих элементов в конечные продукты идет через образование промежуточных соединений более или менее активных, в том числе и радикалов. В зависимости от условий, при которых протекает горение (например, низкое давление), промежуточные продукты (окись углерода и окислы азота) могут быть обнаружены и в конечных продуктах горения.

В настоящее время в литературе почти отсутствуют данные о промежуточных продуктах и механизме протекающих химических реакций не только при горении, но даже и при термическом распаде¹. Исключениями являются метилнитрит и этилнитрат, достаточно подробно изученные с точки зрения составов продуктов термического распада [1, 2] и горения [3, 4] при давлениях, близких к атмосферному. Для большинства остальных ВВ надежно установленным можно лишь считать, что начальным этапом при термическом распаде является отщепление окислов азота, как это впервые было показано в работе [5], к этому же выводу пришли авторы [6, 7] и др.

Если предположить, что и при горении первичным этапом является отщепление окислов азота, то ускорить процесс горения можно добавлением веществ, облегчающих отрыв групп NO_2 от молекулы ВВ и окисле-

¹ Это связано с большими методическими трудностями количественного определения состава продуктов в процессе горения.