

К ТЕОРИИ СТАЦИОНАРНОЙ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ  
ФРОНТА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ  
В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ

С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев

(Москва)

Экспериментально доказано, что при горении многих ВВ и порохов в конденсированной фазе ( $k$ -фазе) протекает экзотермическая химическая реакция. Хотя тепловыделение в  $k$ -фазе обычно мало по сравнению с полной теплотворной способностью, оно может играть существенную роль в процессе многостадийного превращения вещества в зоне горения.

Анализ теплового баланса  $k$ -фазы показывает, что разогрев вещества перед его газификацией в ряде случаев происходит главным образом за счет собственного тепловыделения. Согласно термопарным измерениям А. А. Зенина<sup>1</sup>, тепловыделение в  $k$ -фазе при горении нитроглицеринового пороха  $H$  составляет более 80% от полного количества тепла в прогретом слое  $k$ -фазы (давление  $\sim 50$  атм). Это дает возможность говорить о распространении фронта экзотермической реакции в конденсированной среде как о первой стадии горения конденсированных систем. Известны также случаи, когда распространение фронта реакции поддерживается только собственным тепловыделением (беспламенное горение [1]), и случаи, когда такое распространение не сопровождается газификацией (горение термитов, иногда — процесс полимеризации).

Теоретическое исследование стационарного распространения фронта реакции в конденсированной среде проводилось в работах [2-6]. Отметим, что этот вопрос представляет интерес и для выяснения природы различных нестационарных явлений при горении порохов [7-9]. Одной из основных задач теории является получение формулы скорости распространения фронта реакции в  $k$ -фазе. В работах [2-5] при решении этого вопроса используется метод Зельдовича — Франк-Каменецкого (ЗФК) [10].

Ниже исследована применимость метода ЗФК в случае распространения фронта реакции нулевого порядка в  $k$ -фазе, предложен способ получения формулы скорости распространения фронта, приводящий в случае реакции нулевого порядка к формуле, тождественной формуле, полученной методом ЗФК, и этим способом найдена формула скорости распространения фронта реакции первого порядка в  $k$ -фазе. Исследованы верхняя и нижняя границы величины скорости, определяемой этой формулой.

Распространение фронта реакции в конденсированной среде отличается от распространения фронта пламени в гомогенной газовой смеси. В конденсированной среде можно пренебречь диффузией реагентов и считать коэффициент диффузии  $D$  равным нулю. Вследствие газификации химическая реакция в  $k$ -фазе может не заканчиваться, поэтому количество тепла  $Q$ , выделившегося до момента газификации, может быть не равно тепловому эффекту реакции в  $k$ -фазе  $h$ .

В случае многостадийного горения на поверхности газификации имеется конечный поток тепла  $q_s$ . Наконец, в случае реакции первого порядка в  $k$ -фазе уравнение, описывающее тепловые процессы, имеет существенно иной вид по сравнению с уравнением, описывающим тепловые процессы при горении газов. Это различие связано с тем, что условие  $D = 0$  в  $k$ -фазе, в отличие от условия равенства коэффициента теплопроводности и диффузии в газе, очевидно, не может привести к подобию полей концентрации и температуры.

<sup>1</sup> Зенин А. А. Кандидатская диссертация, М., Институт хим. физ., 1962 г.

Рассмотрим сначала распространение фронта реакции нулевого порядка в  $k$ -фазе.

Уравнение теплопроводности и граничные условия имеют вид

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - mc \frac{dT}{dx} + h\Phi(T) = 0 \quad (-\infty \leq x \leq 0) \quad (1)$$

$$T(-\infty) = T_0, \quad T(0) = T_s, \quad \lambda \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = q_s \quad (2)$$

Здесь  $T$  — температура,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $c$  — теплоемкость,  $m$  — массовая скорость фронта реакции,  $h$  — тепловой эффект реакции в  $k$ -фазе,  $\Phi(T)$  — зависимость скорости химической реакции от температуры. Примем, что реакция в  $k$ -фазе протекает с заметной скоростью при температурах, близких к температуре на поверхности газификации  $T_s$ . Это соответствует предположению о большой энергии активации при аррениусовской зависимости  $\Phi(T)$ .

Уравнение (1) формально совпадает с уравнением, описывающим тепловые процессы при горении гомогенной газовой смеси [10].

Найдем приближенное выражение для массовой скорости фронта  $m$  методом ЗФК. Разбивая область изменения температуры на две подобласти  $T_0 \leq T \leq T_\varepsilon$  и  $T_\varepsilon \leq T \leq T_s$  такие, что в первой подобласти можно пренебречь тепловыделением, а во второй — конвективным теплопереносом, и интегрируя уравнения в каждой зоне, можно получить выражения для потока тепла на границе подобластей.

В первой подобласти

$$\lambda \frac{dT}{dx} \Big|_{T_\varepsilon-0} = mc(T_\varepsilon - T_0) \quad (3)$$

Во второй подобласти

$$\lambda \frac{dT}{dx} \Big|_{T_\varepsilon+0} = [q_s^2 + \Theta(s, \varepsilon)]^{1/2}, \quad \Theta(s, \varepsilon) = 2\lambda h \int_{T_\varepsilon}^{T_s} \Phi(T) dT \quad (4)$$

Из формул (3), (4) находим

$$m = \frac{[q_s^2 + \Theta(s, \varepsilon)]^{1/2}}{c(T_\varepsilon - T_0)} \quad (5)$$

Используя предположение об узости температурного интервала, в котором происходит тепловыделение, исключаем из (5) неопределенную величину  $T_\varepsilon$  и получаем формулу для массовой скорости фронта экзотермической реакции нулевого порядка в  $k$ -фазе (скорость фронта газификации)

$$m = \frac{[q_s^2 + \Theta(s, 0)]^{1/2}}{c(T_s - T_0)} \quad (6)$$

В условиях беспламенного горения в формуле (6) следует полагать  $q_s = 0$ ,  $c(T_s - T_0) = Q$ . Покажем, что формула (6) может быть получена несколько иным способом. Разбивая, как и прежде, область изменения температуры на две подобласти, после интегрирования уравнения теплопроводности в первой подобласти приходим к формуле (3).

Количество тепла  $Q$ , выделившееся во второй подобласти, равно

$$Q = \frac{h}{m} \int_{T_\varepsilon}^{T_s} \Phi(T) \left[ \frac{dT}{dx} \right]^{-1} dT$$

Градиент температуры в подынтегральном выражении заменим его средним значением в зоне химической реакции, тогда

$$mQ = \frac{\Theta(s, \varepsilon)}{q_s + \lambda [dT/dx]_{T_\varepsilon}} \quad (7)$$

С другой стороны, тепловыделение в зоне реакции равно

$$mQ \approx \lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{T_\varepsilon} - q_s \quad (8)$$

Пользуясь формулами (3), (7), (8), находим выражение для массовой скорости  $m$ , которое после исключения, как и в методе ЗФК, неопределенной величины  $T_\varepsilon$  принимает вид (6).

Таким образом, при получении формулы скорости фронта реакции нулевого порядка в  $k$ -фазе метод ЗФК и способ, использующий усреднение градиента температуры в зоне реакции, приводят к одинаковой формуле. Усреднение градиента будет использовано ниже для нахождения формулы скорости фронта реакции первого порядка.

В работе [1] показано, что точность формулы скорости пламени в газе возрастает с уменьшением интервала температуры, в котором протекает химическая реакция. Этим свойством обладает и формула (6).

Введем обозначения

$$\tau = \frac{T - T_0}{T_s - T_0}, \quad p_s = \frac{q_s}{T_s - T_0}, \quad \omega = mc, \quad \varphi(\tau) = \frac{\lambda h \Phi(T)}{T_s - T_0}$$

Кроме того, вместо функции  $T(x)$  введем функцию  $p(\tau) = \lambda d\tau / dx$ . Тогда уравнение (1) и граничные условия (2) можно представить в виде

$$p \frac{dp}{d\tau} - \omega p + \varphi(\tau) = 0, \quad p(0) = 0, \quad p(1) = p_s \quad (9)$$

Здесь  $\varphi(\tau) = 0$  при  $0 < \tau < \varepsilon$  и  $\varphi(\tau) > 0$  при  $\varepsilon < \tau < 1$ .

На интервале  $0 < \tau < \varepsilon$  решение уравнения (9) имеет вид  $p(\tau) = \omega\tau$ . Верхнюю и нижнюю оценки величины  $\omega$ , которые обозначим через  $\omega^+$  и  $\omega^-$ , можно выразить через верхнюю и нижнюю оценку ординат кривой  $p(\tau)$  в точке  $\tau = \varepsilon$  ( $p^+(\varepsilon)$  и  $p^-(\varepsilon)$ ). Для определения  $p^+(\varepsilon)$  рассмотрим уравнение (9) на интервале  $\varepsilon < \tau < 1$ . Оценкой сверху решения уравнения (9), удовлетворяющего условию  $p(1) = p_s$ , на этом интервале будет решение уравнения  $p^+ dp^+ / d\tau = -\varphi(\tau)$  с условием  $p^+(1) = p_s$ . Оно имеет вид

$$p^+(\tau) = [p_s^2 + 2\vartheta(1, \tau)]^{1/2} \quad \vartheta(1, \tau) = \int_{\tau}^1 \varphi(t) dt$$

Следовательно, в качестве верхней оценки  $p(\varepsilon)$  можно принять

$$\omega^+ = \varepsilon^{-1} [p_s^2 + 2\vartheta(1, 0)]^{1/2}, \quad p^+(\varepsilon) = [p_s^2 + 2\vartheta(1, 0)]^{1/2} \quad (10)$$

Оценкой снизу решения  $p(\tau)$  будет решение уравнения

$$dp^- / d\tau = \omega - \varphi(\tau) / p^+(\tau), \quad p^-(1) = p_s^3$$

Оно имеет вид  $p^-(\tau) = -\omega(1 - \tau) + \sqrt{2\vartheta(1, \tau) + p_s^2}$ . Оценка снизу величины  $\omega$  равна соответственно

$$\omega^- = \frac{p^-(\varepsilon)}{\varepsilon} = \frac{-\omega(1 - \varepsilon) + \sqrt{p_s^2 + 2\vartheta(1, \varepsilon)}}{\varepsilon}$$

Из явного вида верхней и нижней оценки величины  $\omega$  следует, что при уменьшении интервала температур, в котором происходит химическая реакция, т. е. при  $\varepsilon \rightarrow 1$ , обе оценки стремятся к одному пределу

$$\omega = \sqrt{p_s^2 + 2\vartheta(1, 0)}$$

Очевидно, что эта формула эквивалентна формуле (6).

Описание химической реакции в  $k$ -фазе кинетикой реакции нулевого порядка справедливо, лишь когда количество выделившегося в  $k$ -фазе тепла значительно меньше теплового эффекта реакции в  $k$ -фазе. Более точно физической картине соответствует предположение о том, что реакция в  $k$ -фазе является реакцией первого порядка.

Получим теперь формулу скорости распространения фронта экзотермической реакции первого порядка в  $k$ -фазе путем приближенного интегрирования с усреднением градиента температуры в зоне реакции.

Уравнения, описывающие стационарное распространение фронта реакции первого порядка в  $k$ -фазе в случае завершения реакции при  $x \rightarrow \infty$ , имеют вид

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - mc \frac{dT}{dx} + ha\Phi(T) = 0 \quad (11)$$

$$m \frac{da}{dx} + a\Phi(T) = 0 \quad -\infty \leq x \leq +\infty \quad (12)$$

$$T(-\infty) = T_0, \quad a(-\infty) = a_0, \quad T(\infty) = T_1 = T_0 + ha_0/c \quad (13)$$

Здесь  $a$  — концентрация, остальные обозначения прежние.

Исключая из уравнений (11), (12) функцию тепловыделения и интегрируя в пределах  $-\infty, x$ , получим

$$a(x) = a_0 - \frac{c}{h}(T - T_0) + \frac{\lambda}{mh} \frac{dT}{dx} \quad (14)$$

Интегрируя (11) в области  $T_0 \leq T \leq T_\varepsilon$ , в которой тепловыделением можно пренебречь, и используя граничное условие на «холодной» границе, получим выражение (3) для потока тепла в точке с температурой  $T = T_\varepsilon$ .

В случае реакции первого порядка уравнение для количества выделившегося в  $k$ -фазе тепла имеет вид

$$mQ = h \int_{-\infty}^{\infty} a(x)\Phi[T(x)] dx \quad (15)$$

Заменяя в (15) интегрирование по координате интегрированием по температуре, учитывая, что в данном случае  $Q = ha_0$ , и подставляя выражение функции  $a(x)$ , определяемое формулой (14), получим

$$ma_0 = \int_{T_\varepsilon}^{T_1} \left[ a_0 - \frac{c}{h}(T - T_0) + \frac{\lambda}{mh} \frac{dT}{dx} \right] \left[ \frac{dT}{dx} \right]^{-1} \Phi(T) dT \quad (16)$$

Проведя далее в формуле (16) усреднение градиента температуры по реакционной зоне, так же как и в рассмотренном выше случае реакции нулевого порядка из (3), (8), (16), находим для скорости фронта реакции

$$m = \left[ \frac{\lambda}{a_0 h} \int_{T_0}^{T_1} \Phi(T) dT + \frac{2\lambda c}{a_0^2 h^2} \int_{T_0}^{T_1} (T_1 - T)\Phi(T) dT \right]^{1/2} \quad (17)$$

Можно оценить точность этой формулы, указав оценки величины  $m$ , являющейся собственным значением задачи (11) — (13).

Для нахождения верхней и нижней оценок перейдем от неизвестной функции  $T(x)$  к функции  $p(\tau) = \lambda dx/d\tau$  и введем обозначения

$$\omega = mc, \quad \tau = (T - T_0)/(T_1 - T_0), \quad \varphi(\tau) = \lambda c\Phi(T)$$

Учитывая (14), уравнение (11), условия (13) и формулу (17) приведем к виду

$$\frac{dp}{d\tau} = \omega - \frac{\varphi(\tau)}{\omega} - \frac{(1-\tau)\varphi(\tau)}{p(\tau)}, \quad p(0) = 0, \quad p(1) = 0 \quad (0 \leq \tau \leq 1)$$

$$\omega = [\vartheta(1, 0) + 2\mu(1, 0)]^{1/2} \quad \left( \mu(1, 0) = \int_0^1 (1-\tau)\varphi(\tau) d\tau \right) \quad (18)$$

Оценим сначала величину  $\omega$  сверху.

Для этого наряду с уравнением (18) рассмотрим уравнение

$$\frac{dp^+}{d\tau} = \omega^+ - \frac{\varphi(\tau) + (1-\tau)\varphi(\tau)}{p^+}, \quad p^+(0) = p^+(1) = 0 \quad (19)$$

Учитывая свойства  $\varphi(\tau)$ , можно согласно работе [12] утверждать, что уравнение (19) всегда имеет единственное решение  $p^+(\tau, \omega^+)$ .

Сравним взаимное расположение на плоскости  $p, \tau$  кривой  $p^+(\tau, \omega^+)$  и интегральной кривой уравнения (18), проходящей через точку  $p(1) = 0$  при  $\omega = \omega^+$ . Можно утверждать, что кривая  $p(\tau, \omega^+)$  проходит ниже кривой  $p^+(\tau, \omega^+)$ , т. е.  $p^+(\tau, \omega^+) \geq p(\tau, \omega^+)$ .

Действительно, кривая  $p^+(\tau, \omega^+)$ , выйдя из точки  $p = 0, \tau = 1$  под большим углом, чем кривая  $p(\tau, \omega^+)$  ( $\tau = 1, dp^+/d\tau = -\infty, dp/d\tau = -\varphi(1)/\omega^+$ ), далее не может пересечь последнюю, так как в точке пересечения было бы  $dp^+/d\tau \geq dp/d\tau$ . Но это неравенство выполняется, только если  $p^+(\tau) > \omega^+$ . Однако последнее соотношение не имеет места.

Из взаимного расположения кривых  $p^+(\tau, \omega^+)$  и  $p(\tau, \omega^+)$  следует соотношение между ординатами в точке  $\tau = \varepsilon$

$$p^+(\varepsilon, \omega^+) > p(\varepsilon, \omega^+) \quad (20)$$

Как показано в работе [13], величина  $p(\varepsilon, \omega)$  не убывает с уменьшением  $\omega$ . Из этого свойства кривых  $p(\tau, \omega)$  и неравенства (20) следует, что собственное значение  $\omega$  уравнения (18) удовлетворяет неравенству  $\omega < \omega^+$ .

Используя формальную аналогию задачи (19) с рассмотренной выше задачей о распространении фронта реакции нулевого порядка в  $k$ -фазе, можно записать явное выражение для верхней оценки величины  $\omega$

$$\omega^+ = \sqrt{2\vartheta(1,0) + 2\mu(1,0)} \quad (21)$$

Получим теперь оценку величины  $\omega$  снизу. Рассмотрим уравнения

$$\omega^* - \frac{\vartheta(1,0)}{\omega^*} = \int_0^1 \frac{(1-\tau)\varphi(\tau)d\tau}{p(\tau, \omega^*)} \quad (22)$$

$$\omega_1 - \frac{\vartheta(1,0)}{\omega_1} = \frac{\mu(1,0)}{\omega^*}, \quad \omega^- - \frac{\vartheta(1,0)}{\omega^-} = \frac{\mu(1,0)}{\omega^-}$$

Здесь  $\omega^*$  — собственное значение задачи (18). Первое уравнение (22) получено интегрированием уравнения (18) с учетом граничных условий.

Второе уравнение (22) получено подстановкой в подынтегральном выражении в правой части первого уравнения (22) величины  $\omega^*$  вместо функции  $p(\tau, \omega^*)$ . Относительно  $p(\tau, \omega^*)$ , являющейся решением задачи (18), можно утверждать, что  $p(\omega^*, \tau) < \omega^*$ . Поэтому величина  $\omega_1$ , определяемая вторым уравнением (22), удовлетворяет неравенству  $\omega_1 < \omega^*$ .

Величина  $\omega_1$  не является еще нижней оценкой для собственного значения  $\omega^*$ , так как определяющее ее уравнение содержит  $\omega^*$ . Такой оценкой может служить  $\omega^-$ , определяемая из третьего уравнения (22)

$$\omega^- = \sqrt{\vartheta(1,0) + \mu(1,0)} \quad (23)$$

Это утверждение следует из сравнения второго и третьего уравнений (22). Действительно, предположим противное. Пусть  $\omega^- > \omega^*$ , тогда правая часть третьего уравнения (22) меньше правой части второго уравнения (22), и  $\omega_1 > \omega^*$ , что противоречит ранее установленному неравенству  $\omega_1 < \omega^*$ .

Таким образом, величина  $\omega^*$ , пропорциональная скорости распространения фронта экзотермической реакции первого порядка в  $k$ -фазе, являющаяся собственным значением задачи (18), заключена в пределах

$$\omega^- < \omega^* < \omega^+ \quad (24)$$

Величины  $\omega^+$  и  $\omega^-$  определяются формулами (21), (23). Видно, что величина  $\omega$ , определяемая по формуле (18), полученной усреднением градиента

температуры в зоне горения, лежит в указанных пределах. Отметим, что формула для скорости фронта полимеризации, установленная в работе [3], приводит к значениям скорости, лежащим внутри найденных оценок.

Если принять, что в уравнениях (11), (12) константа скорости химической реакции имеет вид  $\Phi(T) = B \exp(-E/RT)$ , то после подстановки в (17) и приближенного интегрирования по Франк-Каменецкому получим

$$m^2 = \frac{B\lambda RT_1^2}{hE} \exp \frac{-E}{RT_1} \quad (25)$$

Когда процессы в  $k$ -фазе составляют первую стадию многостадийного процесса горения и  $k$ -фаза занимает область  $-\infty < x \leq 0$ , при выводе формулы скорости фронта реакции следует исходить из уравнений (11), (12) с другими граничными условиями, которые в этом случае имеют вид

$$T(-\infty) = T_0, \quad a(-\infty) = a_0, \quad T(0) = T_s, \quad \lambda \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = q_s \quad (26)$$

Здесь  $q_s$  — поток тепла из продуктов газификации в  $k$ -фазу. Из системы уравнений (11), (12) с граничными условиями (26) приближенным интегрированием с усреднением градиента температуры в зоне реакции можно получить следующее алгебраическое уравнение для массовой скорости фронта реакции  $m$ , которая будет скоростью газификации:

$$m^2 c^2 (T_s - T_0)^2 - q_s^2 = \lambda \left[ c(T_s - T_0) + \frac{q_s}{m} \right] \int_{T_0}^{T_s} \Phi(T) dT + 2c\lambda \int_{T_0}^{T_s} \left( T_0 + \frac{ha_0^2}{c} - T \right) \Phi(T) dT \quad (27)$$

Отметим, что исследованные здесь формулы скорости фронта реакции нулевого (6) и первого порядка в  $k$ -фазе (27) получены в предположении, что температура на поверхности газификации является заданной величиной ( $T_s$ -режим [12, 13]). Как показано в работе [13], возможна другая постановка задачи о распространении фронта экзотермической реакции в  $k$ -фазе при наличии газификации ( $Q$ -режим). В данной статье вопрос об определении скорости фронта реакции в этом режиме не рассматривается.

Поступила 15 II 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. По х и л П. Ф. О механизме горения бездымных порохов. Сб. «Физика взрыва», Изд-во АН СССР, 1953, № 2; 1954, № 3.
2. М е р ж а н о в А. Г., Д у б о в и ц к и й Ф. И. К теории стационарного горения пороха. Докл. АН СССР, 1959, т. 129, № 1.
3. Н о в о ж и л о в Б. В. Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе. Докл. АН СССР, 1964, т. 141, № 1.
4. В и л ю н о в В. Н. К математической теории стационарной скорости горения конденсированного вещества. Докл. АН СССР, 1964, т. 136, № 1.
5. Б е л я е в А. Ф. О связи скорости беспламенного горения бездымного пороха с его кинетическими константами. Докл. АН СССР, 1959, т. 129, № 3.
6. В о у с S. F., С о r n e r J. The structure of the reaction zone in a flame. Proc. Roy. Soc. A, 1949, vol. 197, p. 90—106.
7. М а к - К л у р Ф. Т., Х а р т Р. В., Б е р д Д. Ж. Ф. Ракетные двигатели твердого топлива как источники акустических колебаний. Сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе», Изд. иностр. лит., 1963.
8. И с т р а т о в А. Г., Л и б р о в и ч В. Б. Об устойчивости горения пороха. ПМТФ, 1964, № 5.
9. Н о в и к о в С. С., Р я з а н ц е в Ю. С. К теории устойчивости горения порохов. ПМТФ, 1965, № 1.
10. З е л ь д о в и ч Я. Б., Ф р а н к - К а м е н е ц к и й Д. А. Теория теплового распространения пламени. Ж. физ. химии, 1938, т. 12, стр. 100.
11. З е л ь д о в и ч Я. Б. К теории распространения пламени. Ж. физ. химии, 1948, т. 22, № 1.
12. Н о в и к о в С. С., Р я з а н ц е в Ю. С. Анализ математических моделей горения конденсированной фазы. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 3.
13. Н о в и к о в С. С., Р я з а н ц е в Ю. С. К теории горения конденсированных систем. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6.