

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. Зенина¹, тепловыделение в k -фазе при горении нитроглицеринового пороха H составляет более 80% от полного количества тепла в прогретом слое k -фазы (давление ~ 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.

¹ 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, λ — 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_ε 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_ε 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 ω , которые обозначим через ω^+ и ω^- , 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 ω 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 ω 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 ω 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, τ 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 ω . Из этого свойства кривых $p(\tau, \omega)$ и неравенства (20) следует, что собственное значение ω 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 ω

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

Получим теперь оценку величины ω 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 ω^* — 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 ω^* вместо функции $p(\tau, \omega^*)$. Относительно $p(\tau, \omega^*)$, являющейся решением задачи (18), можно утверждать, что $p(\omega^*, \tau) < \omega^*$. Поэтому величина ω_1 , определяемая вторым уравнением (22), удовлетворяет неравенству $\omega_1 < \omega^*$.

Величина ω_1 не является еще нижней оценкой для собственного значения ω^* , так как определяющее ее уравнение содержит ω^* . Такой оценкой может служить ω^- , 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 ω^* , 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 ω^+ и ω^- определяются формулами (21), (23). Видно, что величина ω , определяемая по формуле (18), полученной усреднением градиента

