

Подставляя в соотношение (28)  $t = x/u_0$ , найдем профиль волны догорания на расстояниях  $x \gg \delta_0$  от фронта горения

$$\delta \approx \sqrt{2Bx\delta_0} \approx \sqrt{12x\eta_0\delta_0/(6-5\eta_0)}.$$

Поступила в редакцию 12/IV 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

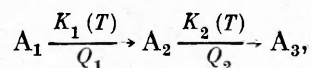
1. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян, А. Б. Налбандян и др. Докл. АН СССР, 1976, 231, 3, 675.
2. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян, И. П. Боровническая.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черногоровка, 1980.
3. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
4. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1, 159.
5. А. Г. Истратов, В. Б. Либрович, Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1964, 5, 38.

### НЕЕДИНСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА ГОРЕНИЯ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ С ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ СТАДИЕЙ

Е. А. Некрасов, А. М. Тимохин  
(Томск)

Задача о стационарном распространении волны двухстадийной химической реакции в газе и конденсированной среде исследована в [1—4] для случая экзотермичности обеих стадий. Настоящая работа посвящена анализу влияния эндотермичности одной из стадий, когда взаимодействие реагентов протекает в конденсированной фазе.

Стационарное распространение зоны горения, в которой протекает реакция



описывается уравнениями

$$\begin{aligned} a d^2 T / dx^2 - u dT / dx + Q_1 / c_p \Phi_1 + Q_2 / c_p \Phi_2 &= 0, \\ u da_2 / dx &= \Phi_1 - \Phi_2, \\ u da_3 / dx &= \Phi_1 - u da_2 / dx = \begin{cases} \Phi_2 & (\Phi_1 > \Phi_2), \\ \Phi_1 & (\Phi_1 \leq \Phi_2), \end{cases} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} x = -\infty: & \quad T = T_0, \quad a_2 - a_3 = 0, \\ x = \infty: & \quad T = T_K, \quad a_2 = 0, \quad a_3 = 1. \end{aligned}$$

Здесь  $x$  — пространственная координата;  $a$  — температуропроводность;  $T_0$ ,  $T$ ,  $T_K$  — начальная, текущая и конечная температуры в волне горения;  $a_2$ ,  $a_3$  — концентрации промежуточного ( $A_2$ ) и конечного ( $A_3$ ) продуктов взаимодействия; концентрация исходного продукта  $a_1 = 1 - a_2 - a_3$ ;  $\Phi_1 = (1 - a_2 - a_3)^n K_1(T)$ ;  $\Phi_2 = a_2^n K_2(T)$ ;  $Q_i$ ,  $K_i(T) = k_{i0} \exp(-E_i/RT)$  — тепловые эффекты и константы реакции первой ( $i=1$ ) и второй ( $i=2$ ) стадий;  $k_{i0}$ ,  $E_i$  — предэкспоненты и энергии активации;  $R$  — газовая постоянная;  $n$  — порядок реакции;  $c_p$  — теплоемкость;  $u$  — скорость горения.

В задачах с рассматриваемым типом стадийности взаимодействия при  $Q_i > 0$  обнаружено три характерных режима распространения фронта [1—3]: режим отрыва, скорость которого  $u_{11}$  контролируется кинетикой

и температурой первой реакции  $T_0 + Q_1/c_p$ ; режим слияния со скоростью  $u_{12}$ , определяющей кинетику первой и температурой горения второй реакции  $T_0 + (Q_1 + Q_2)/c_p$ ; режим управления, в котором скорость горения  $u_{22}$  зависит только от кинетических параметров и температуры завершающей стадии  $T_0 + (Q_1 + Q_2)/c_p$ . Очевидно, что в результате эндотермичности одной из стадий реализация всех трех режимов в одной системе невозможна. Режимы слияния и управления возможны, когда эндотермической является первая реакция  $A_1 \rightarrow A_2$  ( $Q_1 < 0$ ). Поскольку оба режима определяются одной температурой горения  $T_k$ , температурный профиль в волне будет всюду монотонным.

Наибольший интерес представляет противоположный случай эндотермичности второй реакции ( $Q_2 < 0$ ), для которого наряду с режимом слияния возможен режим отрыва с перегревом вещества во фронте до значения  $T_1 = T_0 + Q_1/c_p > T_k = T_0 + (Q_1 - |Q_2|)/c_p$ . Немонотонность  $T$ -профиля в режиме отрыва (или промежуточного между  $u_{11}$  и  $u_{12}$ ) обусловлена тем, что поглощающая тепло вторая реакция протекает медленнее первой. Определяющая скорость горения максимальная температура  $T_m \in [T_k, T_1]$ , достигается при некоторых значениях  $a_{2*}$  и  $a_{3*}$ . В предельных режимах отрыва и слияния  $a_{2*} = 1, a_{3*} = 0$  и  $a_{2*} = 0, a_{3*} = 1$  соответственно. Отсюда следует, что в промежуточном режиме для реакции нулевого порядка можно предполагать достижение  $T_m$  в момент окончания первой стадии:  $a_{1*} = 0, a_{2*} < 1, a_{2*} + a_{3*} = 1$ . Это приближение после понижения порядка системы (1) позволяет интегрировать ее в области монотонности температуры

$$\begin{aligned} p dp/d\Theta + p &= (\varphi_1 - qz\varphi_2)/(v\gamma), \\ p da_2/d\Theta &= -v(\varphi_1 - z\varphi_2)/(v\gamma), \\ p da_3/d\Theta &= -vz\varphi_2/(v\gamma) \end{aligned} \quad (2)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \Theta = 1: \quad p &= 0, \quad a_2 = a_3 = 0, \\ \Theta = 0: \quad p &= 0, \quad a_2 = a_{2*}, \quad a_3 = 1 - a_{2*}, \end{aligned} \quad (3)$$

определяющими три константы интегрирования и три искоемых параметра задачи  $u, T_m, a_{2*}$ . Безразмерные переменные в (2), (3) имеют вид

$$\begin{aligned} \Theta &= (T_m - T)/(T_m - T_0), \quad \varphi_i = \exp\left(\frac{-\sigma_i \Theta}{\gamma(1 - \delta\Theta)}\right), \quad \delta = 1 - T_0/T_m, \\ q &= |Q_2|/Q_1, \quad \sigma_i = E_i/(E_1 + E_2), \quad \gamma = RT_m^2/[(E_1 + E_2)(T_m - T_0)], \\ z &= K_2(T_m)/K_1(T_m), \quad v = c_p(T_m - T_0)/Q_1, \\ v &= u^2(T_m - T_0)c_p/[\gamma a K_1(T_m)Q_1], \\ p &= adT/dx/[u(T_m - T_0)]. \end{aligned}$$

Анализ задачи (2), (3) выполним аналогично работам [5—7] на основе первого приближения по методу сращиваемых внутренних и внешних разложений. В качестве параметра разложения используем малый параметр  $\gamma$  ( $\gamma/\sigma_i \ll 1$ ). Устремив в уравнениях (2)  $\gamma$  к нулю, получим внешнее решение по отношению к химическому пограничному слою вблизи  $\Theta = 0$ :  $P = 1 - \Theta, \bar{a}_2 = \bar{a}_3 = 0$ . Уравнения для внутреннего разложения следуют из (2) при замене  $\tau = \Theta/\gamma$  с точностью  $O(\gamma)$

$$\begin{aligned} p dp/d\tau &= (e^{-\sigma_1 \tau} - qze^{-\sigma_2 \tau})/v, \\ p da_2/d\tau &= -v(e^{-\sigma_1 \tau} - ze^{-\sigma_2 \tau})/v, \\ p da_3/d\tau &= -vze^{-\sigma_2 \tau}/v, \\ \tau = 0: \quad p &= 0, \quad a_2 = a_{2*}, \quad a_3 = 1 - a_{2*}. \end{aligned}$$

Срачивая их решение

$$p(\tau) = \sqrt{\frac{2}{v}} \left[ (1 - e^{-\sigma_1 \tau}) / \sigma_1 - qz (1 - e^{-\sigma_2 \tau}) / \sigma_2 \right]^{1/2},$$

$$a_2(\tau) = a_{2*} - \frac{v}{v} \int_0^\tau \frac{e^{-\sigma_1 \tau} - ze^{-\sigma_2 \tau}}{p(\tau)} d\tau, \quad a_3(\tau) = 1 - a_{2*} - \frac{v}{v} \int_0^\tau \frac{ze^{-\sigma_2 \tau}}{p(\tau)} d\tau$$

с внешним по условиям

$$p(\infty) = \bar{P}(0) = 1, \quad a_2(\infty) = a_3(\infty) = \bar{a}_2 = \bar{a}_3 = 0,$$

найдем искомые соотношения

$$v = 2(\sigma_1^{-1} - qz\sigma_2^{-1}), \quad a_{2*} + \frac{vz}{v\sigma_2} \vartheta_2(\sigma_2) - \frac{v}{v\sigma_1} \vartheta_1(\sigma_1) = 0,$$

$$1 - a_{2*} - \frac{vz}{v\sigma_2} \vartheta_2(\sigma_2) = 0, \quad \vartheta_i(\sigma_i) = \sigma_i \int_0^\infty \frac{e^{-\sigma_i \tau}}{p(\tau)} d\tau. \quad (4)$$

Используя результаты [5—7] по вычислению интегралов  $\vartheta_i(\sigma_i)$ , получим окончательные формулы, определяющие  $T_m$  и  $a_{2*}$

$$v = [(1 - qz)(1 - qz\sigma_1/\sigma_2)]^{1/2}, \quad (5)$$

$$a_{2*} = 1 - z(\sigma_1/\sigma_2). \quad (6)$$

Для анализа уравнения (5) введем новую переменную  $y = (T_m - T_0)/(T_1 - T_0)$  и перепишем его в следующем виде:

$$f_1(y) \equiv y = \left[ \left( 1 - q \frac{k_{20}}{k_{10}} \exp \frac{\alpha}{\alpha_1 + y} \right) \left( 1 - q \frac{k_{20} E_1}{k_{10} E_2} \exp \frac{\alpha}{\alpha_1 + y} \right) \right]^{1/2} \equiv f_2(y), \quad (7)$$

$$\alpha = (E_1 - E_2)/[R(T_1 - T_0)], \quad \alpha_1 = T_0/(T_1 - T_0).$$

В общем случае это уравнение может иметь до трех решений, из которых имеют смысл лишь те, что находятся в области  $1 - q \leq y \leq 1$ . Отсутствие решений означает невозможность распространения зоны горения с перегревом вещества, как это предполагается граничными условиями (3). Тогда единственным решением исходной задачи будет режим слияния:  $T_m = T_k$ . Если режим слияния оказывается вырожденным (при  $RT_0 T_w/[E_1(T_k - T_0)] > 0,1$  [9]), то условие существования хотя бы одного имеющего смысл решения (7) можно рассматривать как необходимое условие невырожденности задачи (1) при  $Q_2 < 0$ .

Схематически характер решения (7) для случая, когда все три корня имеют смысл, показан на рис. 1, где  $y_1, y_2$  — нули функции  $f_2(y)$ , определенной в интервалах  $[0, y_1]$  и  $[y_2, \infty]$ . Верхнее и нижнее значения температуры  $T_m$  близки к соответствующим значениям в режимах отрыва

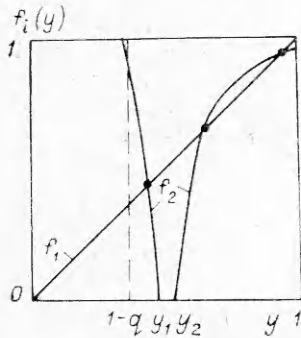


Рис. 1. Схематический вид решения уравнения (7).

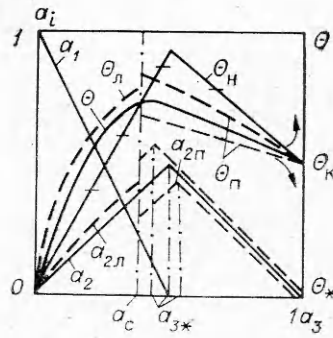


Рис. 2. Фазовый «портрет» системы (8), (9).

и слияния. Среднее решение вероятно неустойчиво, поскольку случайное уменьшение (увеличение)  $T_m$  приводит к падению (росту) доли промежуточного  $a_{2*}$  и, следовательно, к дальнейшему уменьшению (увеличению) этой температуры. Причина неединственности аналогична [8] и обусловлена неединственностью температурного режима ведущей стадии  $A_1 \rightarrow A_2$ . Эта стадия может протекать как вблизи собственной температуры горения  $T_1$ , так и  $T_K$ , отвечающей совместному протеканию обеих стадий. Полученное решение имеет смысл верхней оценки, поскольку в действительности максимум температуры достигается при  $a_{1*} > 0$ .

Для численного исследования задача (1) приводилась к виду

$$d\Theta/da_3 = [\Theta - \Theta_0 - (1-q)(a_2 + a_3)/\gamma_K - qa_2/\gamma_K]\omega^2/\varphi(\Theta), \quad (8)$$

$$da_2/da_3 = \varphi_1(\Theta)/[K\varphi_2(\Theta)] - 1, \quad (9)$$

$$a_2 = 0: a_2 = 0, \quad \Theta = \Theta_*; \quad a_3 = 1: a_2 = 0, \quad \Theta = \Theta_K,$$

$$\Theta = \frac{E_1 + E_2}{RT_K^2} (T - T_K), \quad K = \frac{k_{20}}{k_{10}} \exp \frac{E_1 - E_2}{RT_K} = k_0 \exp \frac{2\sigma_1 - 1}{\beta},$$

$$\omega = \frac{u}{\sqrt{aK_1(T_K)}}, \quad \beta = RT_K/(E_1 + E_2), \quad \gamma_K = RT_K^2 c_p / [Q_2 (E_1 + E_2)],$$

$$\varphi_1 = \begin{cases} \exp \frac{\sigma_1 \Theta}{1 + \beta \Theta}, & \Theta \geq \Theta_*, \\ 0, & \Theta < \Theta_*, \\ 0, & a_1 = 0, \end{cases} \quad \varphi_2 = \begin{cases} \exp \frac{\sigma_2 \Theta}{1 + \beta \Theta}, & \Theta \geq \Theta_*, \\ 0, & \Theta < \Theta_*, \\ 0, & a_3 = 1, \end{cases}$$

$$\varphi = \begin{cases} K\varphi_2, & \varphi_1 > K\varphi_2, \\ \varphi_1, & \varphi_1 \leq K\varphi_2. \end{cases}$$

Здесь  $\Theta_*$  — условная температура начала реакции.

Задача (1), (8), (9) — двухпараметрическая. В этом смысле она подобна задаче [10] о распространении волны одностадийной реакции в газе с учетом работы сил давления. Первый параметр (скорость горения  $\omega$ ) входит явным образом. Наличие второго следует из того, что для уравнения первого порядка (9) выставлено два граничных условия. Поясним смысл второго параметра на простом примере  $E_1 = E_2$ . Отвечающий этому случаю фазовый «портрет» системы (8), (9) показан на рис. 2 сплошными линиями. Здесь

$$a_1 = \begin{cases} 1 - a_3/K, \\ 0, \end{cases} \quad a_2 = \begin{cases} \frac{1-K}{K} a_3, \\ 1 - a_3, \end{cases} \quad \Theta_H = \begin{cases} \Theta_0 + \frac{1-qK}{K\gamma_K} a_3, \\ \Theta_0 + \frac{1-qa_3}{\gamma_K} \end{cases} \quad (10)$$

— решение уравнений  $da_1/da_3 = -1/K$ , (9) и нуль-изоклина (8). Верхнее значение функций (10) определено в интервале  $0 \leq a_3 \leq K$ , нижнее — в интервале  $K \leq a_3 \leq 1$ . Общая граница интервалов  $a_{3*} = K$  отвечает моменту окончания первой стадии. Именно это значение и является вторым варьруемым параметром. Определив его, можно в нужный момент «включить» первую реакцию и решить задачу выходом из особой точки  $(\Theta_K, 1)$  на горячей границе. Необходимый алгоритм показан на рис. 2 штриховыми линиями<sup>1</sup>. Для каждого  $\omega$  находится свое  $a_{3*}$ , при котором интегральная кривая  $a_{2H}$  из однопараметрического семейства стыкуется с заданной точностью в некоторой точке  $a_c < a_{3*}$  с единственной кривой  $a_{2L}$ , выходящей из холодной границы. Значение  $a_c$  должно соответствовать участкам фронта, где еще имеется исходный компонент. Варьирование  $\omega$

<sup>1</sup> Попытка построить решение, начиная счет от холодной границы, в общем случае не дает желаемого результата, поскольку невозможно попасть в седло после окончания первой стадии ввиду сильной параметрической чувствительности решения к изменению  $\omega$ .

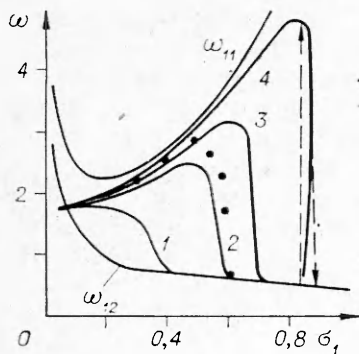


Рис. 3. Результаты расчетов скорости горения;  $k_0 = 10$  (1), 0,1 (2), 0,01 (3), 0,0004 (4),  $\Theta_K = 0$ ; точки — расчет по формуле (11).

и  $a_{3*}$  длится до тех пор, пока не найдется пара значений, доставляющая одновременную стыковку левых и правых ветвей решений обоих уравнений.

Расчеты проводились с переменным, адаптирующимся к решению шагом интегрирования. Относительная погрешность стыковки  $(a_{2л} - a_{2п})/a_{2л}$  не превышала 0,5%. В качестве координаты стыковки  $a_c$  использовалось значение, соответствующее максимуму температуры. Некоторые результаты расчетов скорости горения в сопоставлении с одностадийными скоростями

$$\omega_{11}^2 = \frac{2\gamma_K}{\gamma_1} \left(1 + \varphi \frac{\beta}{\gamma_K}\right)^2 \exp \frac{\sigma_1 q}{\gamma_K + q\beta}, \quad \omega_{12}^2 = \frac{2\gamma_K}{\sigma_1 (1 - q)},$$

вычисленными в приближении узкой зоны реакции [11], представлены на рис. 3 для  $\gamma_K = 0,05$ ,  $\beta = 0,09$ ,  $\gamma = 0,05$ ,  $\Theta_0 = -10$ . Видно, что область существования режима отрыва при заданных энергиях активации элементарных стадий расширяется с уменьшением предэкспонента эндотермической реакции. Характер смены режимов по мере уменьшения  $k_0$  из плавного трансформируется в очень крутой, после чего возникает неединственность. Направление переходов в области неединственности  $\omega_{11} \rightleftharpoons \omega_{12}$  показано стрелками. Значения параметров в области неединственности совпадают с величинами, определяемыми уравнением (7).

Сопоставление пересчитанного в масштабе задачи (8), (9) приближенного выражения для скорости горения

$$\omega_{\pm} = \left\{ \nu \gamma_K \frac{T_1 - T_0}{T_m - T_0} \left(\frac{T_m}{T_K}\right)^2 \nu^{-1} \exp \left[ \frac{\sigma_1}{\beta} \left(1 - \frac{T_K}{T_m}\right) \right] \right\}^{1/2}, \quad (11)$$

определяемого формулами (4), (5), с результатами расчетов показано на

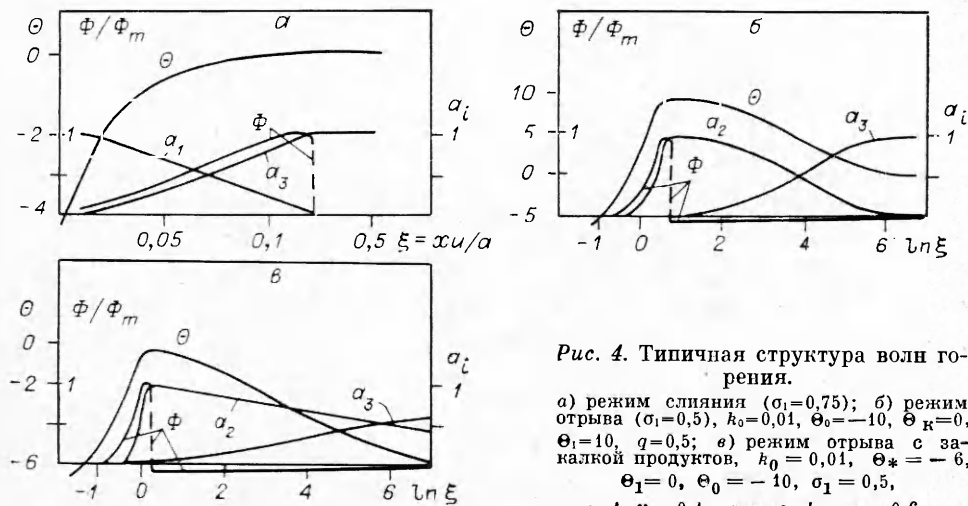


Рис. 4. Типичная структура волн горения.

а) режим слияния ( $\sigma_1 = 0,75$ ); б) режим отрыва ( $\sigma_1 = 0,5$ ),  $k_0 = 0,01$ ,  $\Theta_0 = -10$ ,  $\Theta_K = 0$ ,  $\Theta_1 = 10$ ,  $q = 0,5$ ; в) режим отрыва с закалкой продуктов,  $k_0 = 0,01$ ,  $\Theta_* = -6$ ,  $\Theta_1 = 0$ ,  $\Theta_0 = -10$ ,  $\sigma_1 = 0,5$ ,  $q = 1$ ,  $\gamma_K = 0,1$ ,  $a_{2\Phi} = 0,4$ ,  $a_{3\Phi} = 0,6$ .

примере  $k_0 = 0,1$ . Максимальное расхождение наблюдается в переходной области, где  $\omega_{II}/\omega \approx 2$ . В случае предельно малых энергий активации ведущей стадии скорость горения не зависит от кинетических параметров второй реакции и стремится к значению, отвечающему П-образному источнику тепловыделения.

Типичные структуры волн горения в режимах слияния и отрыва показаны на рис. 4, а, б. Режим отрыва отличается очень протяженной зоной догорания, в которой по мере падения температуры превращается основная доля промежуточного продукта. Похожая структура реализуется и в случае одинаковых по абсолютной величине тепловых эффектов, когда режим слияния невозможен (рис. 4, в)<sup>2</sup>. Характерной особенностью процесса в этом случае является закалка продуктов неполного превращения. Впервые важная роль эффекта заделки установлена А. П. Алдушиным в ходе исследования фильтрационного горения. При одинаковом с процессами фильтрационного горения результате действия эффекта его возможность в рассматриваемой задаче обусловлена самоохлаждением продуктов за счет поглощения тепла эндотермической стадией. Проведенные расчеты показали, что первая стадия, как правило, заканчивается гораздо раньше того момента (рис. 4, б, в), когда температура в зоне догорания понижается до температуры заделки  $\Theta_*(T_*)$ :  $(a_2 + a_3)T_* = 1$ . Последнее вместе с требованием нулевого градиента температуры в точке  $T_*$

$$dT/dx = \frac{u}{a} \left( T_* - T_K + \frac{Q_1 - |Q_2|}{c_p} (1 - a_2 - a_3) - \frac{|Q_2|}{c_p} a_2 \right) / T_* = 0$$

позволяет оценить глубину фиксации продуктов

$$a_{2\Phi} = (T_* - T) \frac{c_p}{|Q_2|}, \quad a_{3\Phi} = 1 - a_{2\Phi},$$

показывающую, что полное завершение взаимодействия ( $a_{2\Phi} = 0$ ,  $a_{3\Phi} = 1$ ) и полная заторможенность второй стадии ( $a_{2\Phi} = 1$ ,  $a_{3\Phi} = 0$ ) достигаются в предельных случаях  $T_* = T_K > T_0$  и  $T_* = T_1$ . Поскольку  $T_*$  имеет смысл температуры, ниже которой реакция протекает с пренебрежимо малой скоростью, то полная закалка не должна достигаться в силу нарушения условий невырожденности стационарной волны горения.

В заключение авторы отмечают особую роль Б. И. Хайкина в настоящей работе, которая выполнена благодаря его инициативе и работам [1, 5–7], а также выражают благодарность А. П. Алдушину, В. С. Баушеву, Ю. М. Максимова, Э. П. Руманову за ценные советы и замечания.

Поступила в редакцию 25/1 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин, А. К. Филопенко, С. И. Худяев. ФГВ, 1968, 3, 4.
2. А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ПМТФ, 1972, 6.
3. В. С. Берман, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1973, 1.
4. В. С. Берман, Ю. С. Рязанцев. ПММ, 1973, 36, 4.
5. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1978.
6. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1979, 245, 1.
7. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1981.
8. Т. П. Ивлева, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский. Докл. АН СССР, 1981, 256, 4.
9. А. П. Алдушин, В. Д. Луговой, А. Г. Мержанов и др. Докл. АН СССР, 1978, 243, 6.
10. В. С. Баушев, Г. И. Долматов. Численные методы механики сплошной среды, 1982, 13, 2.
11. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.

<sup>2</sup> Здесь в качестве масштабной температуры вместо  $T_K = T_0$  использована температура  $T_1$ .