

К ВОПРОСУ О СТАЦИОНАРНОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ ФРОНТА  
ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ

А. П. Алдушин

(Москва)

Вопрос о распространении фронта экзотермической реакции в конденсированной среде рассматривался в ряде работ [1-8], в которых анализировались различные постановки задачи, выяснялись условия существования и единственности решения, предлагались различные приближенные методы определения скорости распространения фронта. В [1-6] рассмотрение проводилось для определенного класса функций тепловыделения, соответствующего кинетике экзотермического превращения в гомогенных конденсированных системах. Распространение фронта реакции в гетерогенных системах, (конденсированных смесях) исследовалось в [7, 8] для частных видов функции тепловыделения, соответствующих определенным упрощающим предположениям о структуре гетерогенной среды.

В связи со сложностью структур реальных конденсированных систем [9-11] и многообразием кинетических законов взаимодействия в данной работе обобщаются имеющиеся результаты на более широкий класс функций тепловыделения, а также анализируются возможные приближенные способы определения скорости распространения.

**1. Постановка задачи.** Рассматривается стационарное распространение фронта экзотермической реакции в гомогенных в тепловом отношении конденсированных системах, т. е. предполагается, что распределение температур является одномерным в направлении вдоль распространения фронта. Такая ситуация имеет место не только для гомогенных в химическом отношении систем (или гомогенизирующихся в зоне прогресса), где тепловыделение носит объемный характер, но и для важного в практическом отношении случая конденсированных смесей, взаимодействующих гетерогенно. Как показано в [12], независимо от дисперсности частиц конденсированные смеси можно считать гомогенными в тепловом отношении, поскольку тепловыделение в таких смесях (определяемое взаимным смешением компонент) происходит значительно медленнее процесса тепловой релаксации в частицах. Химическая гетерогенность, присущая таким системам, проявляется в особом виде кинетической функции, характеризующей тепловыделение в эффективно однородной среде. В дальнейшем будем пользоваться представлением об эффективной скорости реакции, определяющей скорость превращения компонентов в единице объема рассматриваемой однородной среды.

Стационарный режим распространения фронта реакции в конденсированной среде предполагает наличие бесконечного в обе стороны образца, на одном конце которого ( $x = -\infty$ ) задано исходное состояние вещества (температура и состав), а конечное состояние определяется термодинамическими условиями равновесия. При одностадийном превращении  $A \rightarrow B$ , где  $A, B$  — совокупность исходных веществ и продуктов реакции соответственно, распространение фронта описывается двумя дифференциальными уравнениями — уравнением распространения тепла и уравнением для скорости тепловыделения. В системе координат, дви-

жущейся вместе с фронтом со скоростью  $u$ , эти уравнения имеют вид

$$(1.1) \quad \frac{d}{dx} \left( \sum_1^N u \rho^i H_i - \lambda \frac{dT}{dx} \right) = 0$$

$$(1.2) \quad u \frac{d\eta}{dx} = w(\eta, T), \quad H_i(T) = H_i(T_-) + \int_{T_-}^T c_i dT$$

Уравнение теплопроводности (1.1) записано в виде сохранения полного потока энтальпии. В (1.1), (1.2)  $\eta = (\rho_-^1 - \rho^1) / \rho_-^1$  — глубина превращения ( $0 < \eta < \eta_+$ ),  $w$  — скорость реакции,  $x$  — координата вдоль направления распространения,  $\rho^i$  — количество  $i$ -го компонента в единице объема среды,  $\rho^1$  — количество одного из исходных компонент,  $H_i(T)$  — энтальпия единицы массы  $i$ -го компонента при температуре  $T$ ,  $c_i(T)$  — удельная теплоемкость  $i$ -го компонента,  $N$  — число компонент, индексы минус и плюс соответствуют условиям на «холодном» ( $x = -\infty$ ) и «горячем» ( $x = \infty$ ) концах соответственно. Коэффициент теплопроводности  $\lambda$ , вообще говоря, может изменяться вместе с температурой и составом среды  $\lambda = \lambda(\eta, T)$ .

Учитывая стехиометрические соотношения между реагирующими компонентами, величины  $\rho^i$  можно выразить через глубину превращения

$$(1.3) \quad d\rho^i / d\rho^1 = \nu_i, \quad \rho^1 \nu_i \eta = \rho_-^i - \rho^i, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

где  $\nu_i$  — стехиометрические коэффициенты реакции.

Интегрирование (1.1) в пределах от  $-\infty$  до  $x$  дает

$$(1.4) \quad \lambda dT / dx = u \rho [c(T)(T - T_-) - Q(T)\eta], \quad \rho = \sum_1^N \rho^i$$

$$(1.5) \quad c(T) = \frac{1}{T - T_-} \sum_1^N \int_{T_-}^T c_i dT$$

$$(1.6) \quad Q(T) = \frac{\rho_-^1}{\rho} \sum_1^N \nu_i H_i(T) = Q(T_-) + \frac{\rho_-^1}{\rho} \sum_1^N \nu_i \int_{T_-}^T c_i dT$$

Здесь  $c(T)$  — средняя теплоемкость среды,  $Q(T)$  — тепловой эффект реакции на единицу массы вещества.

Последнее слагаемое в (1.6) для сильно экзотермической реакции, как правило, имеет поправочный характер и отражает зависимость теплового эффекта от температуры, связанную с различием теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции (эффект Кирхгофа). Температура  $T_+$  после окончания реакции определяется из (1.4)

$$(1.7) \quad x = \infty, \quad dT / dx = 0, \quad \eta = \eta_+, \quad T_+ = T_- + Q(T_+) \eta_+ / c(T_+)$$

Зависимость  $Q(T)c^{-1}(T)$  в дальнейшем предполагается такой, чтобы в соответствии с физическим смыслом температура горения была монотонно возрастающей непрерывной функцией конечной глубины превращения  $\eta_+$ .

Уравнения (1.2), (1.4) совместно с граничными условиями при  $x = \pm \infty$  полностью определяют распространение фронта экзотермической реакции в конденсированной среде. Для дальнейшего рассмотрения

задачу о распространении фронта удобно представить в виде

$$(1.8) \quad \frac{d\eta}{dT} = \frac{\Phi(\eta, T)}{u^2 [(T - T_-) - Q(T) e^{-1(T)\eta}]}, \quad \Phi(\eta, T) = \frac{\lambda w}{c\rho}$$

$$(1.9) \quad \eta = 0, T = T_-; \eta = \eta_+, T = T_+$$

Уравнение (1.8) в общем случае не имеет аналитического решения, поэтому для решения задачи (1.8), (1.9) часто приходится прибегать к численному счету. При этом принципиальное значение приобретает вопрос о существовании и единственности решения.

**2. Существование и единственность стационарного режима распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной среде.** Вопрос о существовании и единственности стационарного режима распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе рассматривался в [1,2,5] в предположении, что скорость реакции можно представить в виде

$$(2.1) \quad w(\eta, T) = (1 - \eta)^n k(T)$$

В [1,2] теорема существования и единственности решения была доказана для случаев  $n = 0, 1$ , в [5] — для произвольного значения  $n$ . Выражение (2.1) соответствует кинетике экзотермического превращения в гомогенных конденсированных системах. Доказательство существования и единственности стационарного распространения фронта реакции было проведено в работе [8] для гетерогенных систем, когда функция тепловыделения не обращается в нуль в момент завершения реакции

$$(2.2) \quad w(\eta, T) > 0, 0 < \eta < \eta_+; w(\eta, T) = 0, \eta > \eta_+$$

что соответствует определенным упрощающим предположениям о структуре гетерогенной системы. Во многих случаях для реакций в конденсированной фазе имеет место более сложная кинетика, не соответствующая (2.1) и (2.2). В связи с этим рассмотрим вопрос о существовании и единственности при более общих предположениях о скорости химической реакции.

Будем предполагать, что функция  $\Phi(\eta, T)$  в (1.8) ограничена сверху и всюду положительна, за исключением некоторого интервала в окрестности начальной температуры, где она тождественно обращается в нуль

$$(2.3) \quad \Phi \equiv 0; T_- < T < T^0, \eta = 0 \\ M > \Phi > 0; T^0 < T < T_+, 0 < \eta < \eta_+, \Phi(\eta_+, T_+) = 0$$

где  $T^0$  — температура начала реакции ( $T_- < T^0 < T_+$ ). Условие (2.3), как известно [13], является необходимым для существования стационарного режима распространения фронта экзотермической реакции. Помимо (2.3), (2.4) будем предполагать, что свойства функции  $\Phi(\eta, T)$  таковы, что дифференциальное уравнение (1.8) имеет единственное решение во всех внутренних точках области  $0 < \eta < \eta_+, T_- < T < T_+$ .

Важным для анализа обстоятельством является обращение в нуль функции  $\Phi(\eta, T)$  в момент завершения реакции ( $\eta = \eta_+, T = T_+$ ). В этом случае, как видно из (1.7), (1.8), точка  $\eta_+, T_+$  является особой точкой дифференциального уравнения, при этом тип особенности и поведение интегральных кривых в окрестности этой точки определяются свойствами функции  $\Phi(\eta, T)$ . Докажем, что если  $\Phi(\eta, T)$  обладает свойствами (2.3), (2.4), то всегда найдется значение параметра  $u$ , при котором интегральная кривая (1.8) удовлетворяет граничным условиям (1.9).

Тем самым будет доказано существование стационарного режима распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе.

Следует заметить, что в рассматриваемом случае нельзя воспользоваться методикой доказательства существования и единственности, примененной в [1-3, 6], в которых предполагался известным вид функции  $\varphi(\eta, T)$ , что позволяло сразу же определить характер особой точки  $(\eta_+, T_+)$  и поведение интегральных кривых в ее окрестности.

В случае произвольной функции  $\varphi(\eta, T)$  основным моментом доказательства является вопрос о существовании интегральных кривых, проходящих через точку  $(\eta_+, T_+)$ .

Рассмотрим возрастающую последовательность величин  $\eta_+^i$  и соответствующих им (из (1.7)) значений  $T_+^i$

$$\eta_+^i < \eta_+^{i+1} < \eta_+, \quad T_+^0 < T_+^i < T_+^{i+1} < T_+$$

Анализ (1.8) показывает [8], что имеется единственное значение параметра  $u^i$ , при котором интегральная кривая, выходящая из точки  $G$ , проходит через выбранную точку  $B(\eta_+^i, T_+^i)$  (фиг. 1), причем величина параметра  $u^i$  возрастает вместе с  $\eta_+^i$

$$\eta_+^{i+1} > \eta_+^i, \quad u^{i+1} > u^i$$

Значения  $u > u_1 = \sqrt{M_0/b}$ , где  $b$  — наклон некоторой прямой  $PQ$ , пересекающей отрезок  $AG$  и лежащей ниже линии  $AD$ , а  $M_0$  — наибольшее значение функции  $\varphi/[T - T_- - Q\eta c^{-1}]$  на отрезке  $PQ$ , не принадлежат последовательности  $u^i$ , поскольку при этих значениях параметра  $u$  имеет место  $d\eta/dT < b_0$ , т. е. интегральные кривые идут ниже прямой  $PQ$ . Следовательно, возрастающей последовательности  $\eta_+^i$  при стремлении  $\eta_+^i$  к  $\eta_+$  соответствует возрастающая последовательность значений  $u^i$ , ограниченная сверху и имеющая предел

$$u^- = \lim u^i, \quad \eta_+^i \rightarrow \eta_+$$

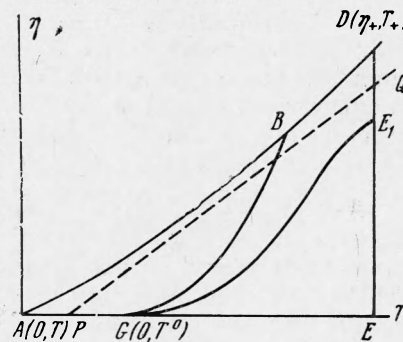
Нетрудно показать существование предела для убывающей последовательности  $\{u^j\}$ , отвечающей интегральным кривым  $AE_1$ , проходящим через точки  $E_1(\eta_+^j, T_+)$  отрезка  $DE$  (в качестве значения  $u$ , ограничивающего снизу убывающую последовательность  $\{u^j\}$ , можно взять любое из  $u^i$ )

$$u^+ = \lim u^j, \quad \eta_+^j \rightarrow \eta_+, \quad \eta_+^{j+1} > \eta_+^j$$

В силу монотонной зависимости решения (1.8) от параметра имеем

$$u^i < u^- \leq u^+ < u^j, \quad u^{i+1} > u^i, \quad u^{j+1} < u^j$$

Интегральные кривые  $\eta(T, u^-)$  и  $\eta(T, u^+)$  не могут пересекать ни кривую  $AD$ , ни отрезок  $DE$  (пересечению с  $AD$  отвечают значения  $u^i$ , пересечению с  $DE$  — значения  $u^j$ ), следовательно, они проходят через точку  $D$ , т. е. являются решениями задачи (1.8), (1.9). При совпадении значений  $u^-$  и  $u^+$  точка  $D$  имеет особенность типа седла. В этом случае имеется единственная кривая, соответствующая значению  $u = u^- = u^+$ , проходящая через точки  $A, D$ . В общем случае (вид  $\varphi(\eta, T)$  произволен) между величинами  $u^-$  и  $u^+$  выполняется неравенство  $u^- \leq u^+$ . Можно показать, что если величины  $u^-$  и  $u^+$  таковы, что  $u^- < u^+$ , то при любом промежуточном значении  $u^- < u < u^+$  интегральная кривая, выхо-



Фиг. 1



дящая из точки  $A$ , проходит через точку  $D$ , т. е. тоже является решением задачи (1.8), (1.9).

В последнем случае из множества значений  $u^- < u < u^+$ , соответствующих решениям задачи (1.8), (1.9), следует выбрать в качестве скорости стационарного распространения фронта значение  $u = u^-$ , являющееся пределом величин  $u^i$ , соответствующих решениям задачи (1.8), (1.9) при  $\eta_+^i < \eta_+$  ( $T_+^i < T_+$ ), поскольку из физических соображений ясно, что величина стационарной скорости распространения фронта реакции должна непрерывно меняться при уменьшении параметра  $\eta_+$ . Заметим здесь, что режим стационарного распространения фронта реакции является асимптотическим представлением (при  $t \rightarrow \infty$ ) реального нестационарного распространения.

В ряде случаев, например, при  $\varphi(\eta, T) = (1 - \eta)^n k(T)$ ,  $n \geq 1$ , значения  $\eta = \eta_+$ ,  $T = T_+$  не достигаются ни при каком конечном значении времени  $t$ , т. е. реальное распространение фронта реакции происходит при  $\eta < \eta_+$ ,  $T < T_+$ .

**3. Приближенное определение скорости стационарного распространения фронта горения.** При построении приближенных решений обычно используют конкретные особенности функции  $\varphi(\eta, T)$ . Одной из таких особенностей является сильная температурная зависимость

$$\varphi(\eta, T) = \lambda(\eta, T) w(\eta, T) / c(T) \rho = a(\eta, T) k_0 f(\eta) e^{-E/RT}$$

Здесь  $a = \lambda / c\rho$  есть коэффициент температуропроводности среды,  $k_0$  — предэкспонент,  $E$  — энергия активации,  $R$  — универсальная постоянная, функция  $f(\eta)$  характеризует зависимость скорости реакции от глубины превращения.

При больших значениях энергии активации ( $E/RT \gg 1$ ) скорость реакции быстро убывает с температурой, что позволяет при расчете скорости горения применять приближение узкой зоны реакции [14].

Рассматривая (1.8) в узком температурном интервале зоны реакции, где можно пренебрегать всеми температурными зависимостями, которые слабее экспоненциальной, для квадрата скорости можно получить

$$(3.1) \quad u^2 = k_n k_0 e^{-E/RT+a(\eta_+, T_+)} (RT_+^2 c(T_+) / Q(T_+)) \\ k_n = \left[ \int_0^{\eta_+} \frac{(1-\eta) a(\eta_+, T_+)}{f(\eta) a(\eta, T_+)} d\eta \right]^{-1}$$

Приближение узкой зоны, однако, оказывается не всегда справедливым даже при  $E/RT_+ \gg 1$ . Существенным фактором, ограничивающим в ряде случаев применимость (3.1), является зависимость скорости реакции от глубины превращения  $f(\eta)$ . Вид функции  $f(\eta)$  может быть различным. Например, в гетерогенных конденсированных смесях, компоненты которых взаимодействуют через твердый слой продукта, зависимость скорости от глубины превращения описывается законами вида [15,16]

$$(3.2) \quad f(\eta) = (\eta + \eta_-)^{-s} e^{-m\eta}, \quad \eta < 1$$

где  $m, s$  — кинетические параметры, величина  $\eta_-$  характеризует начальную глубину превращения ( $\eta_- \ll 1$ ).

Зависимость (1.4) отражает торможение реакции в конденсированной смеси по мере нарастания слоя продукта, разделяющего реагирующие компоненты. В случае сильного торможения реакции (большие  $m, s$  в (3.2)) приближение узкой зоны является неправомерным даже при больших значениях энергии активации [7,8].

На фиг. 2 показаны интегральные кривые уравнения (1.8), полученные в результате численного решения задачи (1.8), (1.9), при сильной (кри-

вая 1) и слабой (кривая 3) зависимостях скорости от глубины превращения. Как видно из фиг. 2, характер кривых 1 и 3 существенно различный. При сильной зависимости скорости от глубины превращения интегральные кривые имеют перегиб, зона превращения не является узкой по сравнению с зоной прогрева, на интегральных кривых имеется некоторый участок, прилегающий к прямой  $T = T_- + Q\eta c^{-1}$  (отношение  $Q/c$  здесь и далее считается константой  $\eta_+ = 1$ ). Поведение интегральных кривых при различных значениях параметра  $u$  иллюстрируют пунктирные кривые  $I', I''$ , соответствующие значениям  $u' = 0.85 u_1$  и  $u'' = 1.1 u_1$ , где  $u_1$  значение параметра  $u$ , отвечающего кривой 1.

В [7,8] показано, что при сильном торможении реакции скорость распространения фронта определяется тепловыделением в некоторой части реакционной зоны — зоне распространения (зона II на фиг. 2), дальнейшее превращение вещества в зоне догорания (зона III) и связанное с ним тепловыделение практически не сказываются на величине скорости горения. Рассмотрим возможности построения приближенных формул для скорости  $u$ , связанные с особенностями поля направлений дифференциального уравнения (1.8) при некоторых функциях тепловыделения.

В дифференциальной форме уравнение изоклин имеет вид

$$(3.3) \quad \frac{d\eta}{dT} = \frac{\varphi - (T - T_- - Q\eta c^{-1}) \varphi_T'}{(T - T_- - Q\eta c^{-1}) \varphi_{\eta'}' + Q\eta c^{-1}}$$

Как видно из (3.3), поле направлений дифференциального уравнения (1.8) может иметь особую точку, координаты которой  $T_0, \eta_0$  определяются уравнениями

$$(3.4) \quad (\varphi_T')_{T_0, \eta_0} = -cQ^{-1}(\varphi_{\eta'}')_{T_0, \eta_0}, \quad T_0 = T_- + Qc^{-1}\eta_0 + (\varphi / \varphi_T')_{T_0, \eta_0}$$

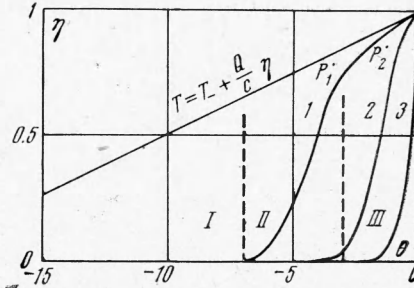
Интересно отметить, что значения  $T_0, \eta_0$  близки к значениям  $T_*\eta_*$ , соответствующим максимуму  $\varphi(\eta, T)$  в условиях адиабатического протекания реакции и определяемым соотношениями

$$(3.5) \quad (\varphi_T')_{T_*, \eta_*} = -cQ^{-1}(\varphi_{\eta'}')_{T_*, \eta_*}, \quad T_* = T_- + Qc^{-1}\eta_*$$

Первые из равенств (3.4), (3.5), определяющих величины  $\eta_0, T_0$  и  $\eta_*, T_*$ , совпадают, вторые при сильной зависимости скорости от температуры отличаются на малую величину ( $\varphi \sim \exp(-E/RT)$ ,  $\varphi / \varphi_T' = RT_0^2 E^{-1} \ll T_0$ ).

Близость значений  $\eta_0, T_0$  и  $\eta_*, T_*$  указывает на то, что наличие особой точки  $\eta_0, T_0$  в области  $0 < \eta < 1, T_- < T < T_+$ , так же как и наличие точки  $\eta_*, T_*$ , связано с сильной зависимостью скорости реакции от глубины превращения.

Анализ поведения интегральных кривых, полученных в результате численного решения (1.8) при различных видах функции  $\varphi(\eta, T)$ , показывает, что начало участка интегральной кривой, прилегающего к прямой  $T = T_- + Qc^{-1}\eta$  и отвечающего зоне догорания III, соответствует окрестности особой точки поля изоклин  $P(\eta_0, T_0)$  (на фиг. 2 точки  $P_1$  и  $P_2$  относятся к кривым 1 и 2). Отмеченное обстоятельство позволяет по-



Фиг. 2

лучить приближенное выражение для скорости распространения фронта при наличии зоны догорания. Как видно из (1.8), величина  $u^2$  легко может быть вычислена, если известно значение  $d\eta/dT$  в какой-либо из точек  $\eta_1, T_1$  интегральной кривой  $\eta(T, u)$

$$(3.6) \quad u^2 = \frac{\varphi(T_1, \eta_1)}{T_1 - T_- - Qc^{-1}\eta_1} \left( \frac{dT}{d\eta} \right)_{T_1, \eta_1}$$

Учитывая, что в окрестности точки  $T_0, \eta_0$  интегральная кривая  $\eta(T, u)$  примыкает к прямой  $T = T_- + Qc^{-1}\eta$ , имеем

$$(3.7) \quad \left( \frac{dT}{d\eta} \right)_{\eta_0, T_0} \approx \frac{Q}{c}, \quad u^2 \approx \frac{\varphi(T_0, \eta_0)}{T_0 - T_- - Qc^{-1}\eta_0} \frac{Q}{c}$$

Принимая во внимание второе из соотношений (3.4), выражение (3.7) можно представить в виде

$$(3.8) \quad u_0^2 = \varphi(T_0, \eta_0) Qc^{-1} (\partial \ln \varphi / \partial T)_{T_0, \eta_0}$$

Интересно отметить, что (3.8) можно получить и другим способом — линеаризуя функцию  $\varphi(\eta, T)$  в зоне распространения, если в качестве точки разложения выбрать точку  $T_*, \eta_*$ . В [8] таким способом была получена следующая приближенная формула для скорости распространения фронта

$RT_+/E$	$m$	$s$	$n$	$u_0/u^0$	$u_+/u^0$
0.05	20	—	—	1.26	1.08
0.10	10	—	—	1.4	1.16
0.10	40	—	—	1.14	1.0
0.15	15	—	—	1.21	1.01
0.05	—	20	—	1.07	1.0
0.10	—	10	—	1.02	0.94
0.10	—	20	—	1.04	0.97
0.15	—	10	—	1.02	0.9
0.15	—	4	—	1.31	1.23
0.05	—	—	5	1.53	1.10
0.10	—	—	5	1.5	1.03
0.15	—	—	5	1.47	1.02
0.05	—	—	2	2.3	1.22
0.10	—	—	2	2	1.06
0.15	—	—	2	2	1.04

$$(3.9) \quad u_*^2 = \varphi(T_*, \eta_*) Qc^{-1} (\partial \ln \varphi / \partial T)_{T_*, \eta_*} e$$

Значения  $T_*, \eta_*$  координат точки разложения  $\varphi(\eta, T)$  определяются соотношениями (3.5). При сильной зависимости скорости реакции от глубины превращения значения  $u_0$  и  $u_*$  практически совпадают. Так, например, для кинетических функций, соответствующих экспоненциальному ( $\varphi_1 \sim e^{-m\eta}$ ) и степенному ( $\varphi_2 \sim \eta^{-s}$ ,  $s \gg 1$ ) торможениям скорости реакции, отношения скоростей  $u_0$  и  $u_*$  соответственно равны

$$(u_0 / u_*)_1 = 1, \quad (u_0 / u_*)_2 = e / (1 + s^{-1})^s \approx 1, \quad s \gg 1$$

Сопоставление приближенных значений скорости с результатами численных расчетов приведено в таблице, где указаны отношения величин  $u_0$  к значениям  $u^0$ , определенным в результате численного решения задачи ( $T_-cQ^{-1} = 0.01$ ). Для рассмотренных функций тепловыделения

$$\varphi_1 = k_0 e^{-m\eta} e^{-E/RT}, \quad \varphi_2 = k_0 \eta^{-s} e^{-E/RT}, \quad \varphi_3 = k_0 (1 - \eta)^n e^{-E/RT}$$

значения скорости распространения, определяемые (3.8), а также эквивалентной ей формулой (3.9), являются несколько завышенными.

Более точное соответствие результатам численного расчета получается, если принять, что наклон интегральной кривой в окрестности особой точки поля направлений  $(\eta_0, T_0)$  приблизительно соответствует наклону изоклины, проходящей через эту точку. На близость направлений интегральной кривой и изоклины указывает слабое изменение наклона ин-

тегральной кривой в зоне догорания

$$(3.10) \quad (d\eta/dT)_{\eta_0, T_0} = p, \quad p = (\Phi''_{\eta T} \pm \sqrt{(\Phi''_{\eta T})^2 - \Phi''_{TT}\Phi''_{\eta\eta}}) / \Phi''_{\eta\eta}$$

Для кинетических функций  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  подкоренное выражение в (3.10) больше нуля, т. е. точка  $\eta_0, T_0$  является седловой точкой поля направлений. Значения  $p_+$  и  $p_-$  определяют наклон сепаратрис в этой точке. Подставляя в (3.6) значения

$$T_1 = T_0, \quad \eta_1 = \eta_0; \quad (dT/d\eta)_{\eta_0, T_0} = p_+^{-1}$$

имеем

$$(3.11) \quad u^2 = \varphi(T_0, \eta_0) Qc^{-1} (\partial \ln \varphi / \partial T)_{T_0, \eta_0} \xi$$

где  $\xi$  — коэффициент, близкий к единице, определяемый значениями кинетических параметров функции  $\varphi$

$$\xi_{\varphi_1} = \frac{1}{1 + \sqrt{2RT_0/E}}$$

$$\xi_{\varphi_2} = \frac{1+s}{s} \left[ 1 + \sqrt{\frac{1+s^{-1}}{1+s}} \right]^{-1}, \quad T_- \ll E/Rs$$

$$\xi_{\varphi_3} = \frac{n-1}{n + \sqrt{n[1 + 2RT_0E^{-1}(n-1)]}}$$

Значения скорости, определяемые приближенным выражением (3.11), хорошо соответствуют численным результатам (таблица), если зависимость скорости реакции от глубины превращения достаточно сильная.

Анализ поля изоклин дифференциального уравнения (1.8) в рассматриваемой области  $T_- < T < T_+, 0 < \eta < \eta_+$  дает возможность предсказать по виду функции  $\varphi(\eta, T)$  характер интегральных кривых и тем самым предопределить способ вычисления скорости горения. Отсутствие особой точки поля направлений в области  $T_- < T < T_+, 0 < \eta < 1$  указывает на монотонное изменение наклона интегральных кривых. В этом случае зона реакции является узкой (при сильной зависимости скорости от температуры) и для вычисления скорости горения можно пользоваться (3.1). Наличие особой точки  $T_0, \eta_0$  поля направлений в области  $T_- < T < T_+, 0 < \eta < \eta_+$  указывает на немонотонное изменение наклона интегральной кривой  $\eta(T, u)$ . При значениях  $T_0$ , существенно отличных от  $T_+$ , зона реакции не является узкой: скорость горения определяется выражениями (3.8), (3.11).

В качестве иллюстрации рассмотрим кинетическую зависимость для реакции  $n$ -го порядка

$$(3.12) \quad \varphi = ak_0(1 - \eta)^n e^{-E/RT}$$

Координаты особой точки поля направлений  $P(T_0, \eta_0)$  для этой функции тепловыделения определяются соотношениями

$$T_0 = T_+ - RT_0^2 E^{-1} (n-1), \quad \eta_0 = 1 - nRT_0^2 c (EQ)^{-1}$$

При  $n < 1$  точка  $T_0, \eta_0$  не принадлежит области  $T_- < T < T_+, 0 < \eta < 1$ , изменение наклона интегральных кривых имеет монотонный характер (кривая 3 на фиг. 2;  $n = 0, RT_+/E = 0.05$ ), значения скорости, определенные из приближенной формулы (3.1), хорошо соответствуют рассчитанным численно. При  $n > 1$  точка  $T_0, \eta_0$  попадает в область изменения  $T, \eta$  и характер интегральных кривых меняется — на кривых появляется перегиб, температурный интервал зоны реакции увеличивается (кривая 2,  $n = 2$ ). Для значений, существенно больших единиц, величина



$T_0$  отличается от  $T_+$  на много характерных интервалов  $RT_0^2/E$  и на интегральной кривой наблюдаются четко выраженные участки, соответствующие зонам прогрева (зона I), распространения (зона II) и догорания (зона III) [7,8] (кривая 3;  $n = 5$ ). Скорость распространения в этом случае можно определить по формуле (3.11). Соответствие значений скорости, полученных с помощью (3.11) и рассчитанных численно, оказывается тем лучше, чем больше величина  $n$ . Отметим, что в отличие от (3.8) формула (3.11) дает хорошие результаты даже при небольших значениях  $n$  ( $n = 2$ ).

В заключение остановимся на температурном коэффициенте скорости распространения, являющемся важной экспериментальной и теоретической характеристикой процесса горения и характеризующем изменение скорости распространения фронта при изменении температуры горения  $T_+ = T_- + Qc^{-1}$ . В соответствии с двумя возможными способами изменения температуры горения — изменением начальной температуры  $T_-$  и теплового эффекта  $Q$  (например, путем разбавления системы продуктом) можно рассматривать коэффициенты  $k_-$  и  $k_+$

$$(3.13) \quad k_- = \partial \ln u / \partial T_-, \quad k_+ = \partial \ln u / \partial (Q/c)$$

При слабой зависимости скорости реакции от глубины превращения зона реакции является узкой, и скорость горения практически определяется величиной  $T_+$ ; при этом значения коэффициентов  $k_-$  и  $k_+$  совпадают

$$k_- \approx k_+ = E / 2RT_+^2$$

Для определения температурных коэффициентов в случае сильной зависимости скорости от глубины превращения (широкие зоны реакции) воспользуемся (3.9). Имеем

$$(3.14) \quad k_+ \approx E / 2RT_*T_+, \quad k_- \approx E / 2RT_*^2, \quad T_- \ll T_+$$

При сильном торможении реакции температура  $T_*$  существенно меньше температуры горения, что соответствует более высокому значению коэффициента  $k_-$  по сравнению с  $k_+$ . Из соотношений (3.14) следует, что экспериментальное определение величин  $k_-$ ,  $k_+$  может дать информацию о кинетике тепловыделения в исследуемой системе. Равенство коэффициентов  $k_-$ ,  $k_+$  показывает, что превращение вещества осуществляется в узком температурном интервале вблизи температуры горения  $T_+$ . Более низкие значения  $k_+$  по сравнению с  $k_-$  указывают на сильное торможение реакции с глубиной превращения, причем величина отношения  $k_- / k_+ \approx T_+ / T_*$  позволяет оценить значение температуры  $T_*$ , соответствующей началу зоны догорания.

Автор благодарен Б. И. Хайкину и К. Г. Шкадинскому за постоянную помощь и внимание к проделанной работе, а также Т. М. Мартемьяновой за составление программы для расчетов на ЭВМ.

Поступила 18 IV 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков С. С., Рязанцев Ю. С. Анализ математических моделей горения конденсированной фазы. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 5.
2. Новиков С. С., Рязанцев Ю. С. К теории горения конденсированных систем. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6.
3. Новиков С. С., Рязанцев Ю. С. К теории стационарной скорости распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной среде. ПМТФ, 1965, № 3.
4. Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. К теории теплового распространения фронта химической реакции. Физика горения и взрыва, 1968, т. 2, № 3.
5. Ваганов Д. А., Худяев С. И. Об одной стационарной задаче теории горения. Физика горения и взрыва, 1969, т. 5, № 2.

6. Берман В. С., Рязанцев Ю. С. Применение метода сращиваемых асимптотических разложений к расчету стационарного теплового распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной среде. ПМТФ, 1972, № 5.
7. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. О некоторых особенностях конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 5.
8. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонент через слой тугоплавкого продукта. Физика горения и взрыва, 1972, т. 8, № 2.
9. Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф. Восстановление окислов металлов алюминием. М., «Металлургия», 1967.
10. Металлотермические процессы в химии и металлургии. Материалы конференции. Новосибирск, «Наука», 1971.
11. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 2.
12. Алдушин А. П., Хайкин Б. И. К вопросу о распространении фронта горения при реакционной диффузии в конденсированных смесях. 11-я Всес. конференция по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем, Материалы конференции, Одесса, Изд. Одесск. ун-та, 1972.
13. Зельдович Я. Б. К теории распространения пламени. Ж. физ. химии, 1948, т. 22, вып. 1.
14. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
15. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1971.
16. Окисление металлов, т. 1. Теоретические основы. М., «Металлургия», 1968.