

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ
В СИСТЕМАХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ
С ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ СТАДИЕЙ**

*М. Б. Боровиков, И. А. Буровой, У. И. Гольдшлегер
(Москва)*

По современным представлениям химические реакции в волне горения в подавляющем числе случаев идут по сложному многостадийному механизму, включающему цепные, последовательные и параллельные реакции. Чрезвычайная сложность механизма превращения приводит к необходимости анализа упрощенных брутто-схем процесса. В настоящее время имеется ряд основополагающих работ, в которых рассматривалось распространение волны горения в системах с последовательными [1, 2] и параллельными [3] экзотермическими реакциями. Однако важные с точки зрения химической технологии окислительно-восстановительные процессы содержат эндотермическую стадию восстановления. Одним из возможных видов сложных реакций с восстановительной стадией могут быть последовательные реакции.

В настоящей работе рассматривается последовательное химическое превращение, идущее по схеме $A \rightarrow B \rightarrow C$ и включающее две стадии: экзотермическую и эндотермическую. Исходное реагирующее вещество A со скоростью w_1 превращается в B , из которого со скоростью w_2 образуется конечный продукт C . Тепловой эффект первой реакции Q_1 положителен, а второй ($-Q_2$) отрицателен. В обычных приближениях теории горения уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \tau} &= \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q_1}{c_p \rho} w_1 - \frac{Q_2}{c_p \rho} w_2, \\ \frac{\partial a}{\partial \tau} &= D \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - w_1, \quad \frac{\partial b}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + w_1 - w_2, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\kappa = \lambda / c_p \rho$; λ — коэффициент теплопроводности; ρ — плотность; c_p — удельная теплоемкость; D — коэффициент диффузии (предполагается, что компоненты смеси обладают близкими по величине теплоемкостями и молекулярными массами); τ — время; x — пространственная координата; T — температура. В данной работе рассматривалось превращение в (1) для степенных кинетик, поэтому выражение для скоростей реакций запишем в виде

$$w_1 = \varphi_1(a) \Phi_1(T), \quad w_2 = \varphi_2(b) \Phi_2(T), \quad \Phi_i(T) = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right).$$

Здесь E_1, E_2 — энергии активации первой и второй стадий; k_1^0, k_2^0 — предэкспоненциальные множители. Граничные условия:

$$x = -\infty: T = T_n, a = 1, b = 0; \quad x = +\infty: a = b = 0, \frac{\partial T}{\partial x} = 0. \quad (2)$$

Система (1), записанная в безразмерном виде, численно решалась на ЭВМ по методике, изложенной в [4]. При этом определялись основные параметры превращения — скорость, температура горения и структура фронта пламени.

В данной задаче имеются две масштабные температуры, которые определяют два предельных режима превращения. Первая из них $T_s = -T(+\infty)$ отвечает условию термодинамического равновесия системы в целом и может быть определена интегрированием (1) с учетом граничных условий (2)

$$T_s = T_n + (Q_1 - Q_2)/c_p \rho,$$

а вторая соответствует случаю протекания в системе только экзотермической стадии

$$T_b = T_n + Q_1/c_p \rho.$$

В общем случае максимальная температура превращения T_{\max} в волне горения определяется пространственным взаимодействием экзо- и эндотермической реакций и, очевидно, удовлетворяет соотношению

$$T_b > T_{\max} > \max \{T_n, T_s\}.$$

Рассмотрим основные случаи предельного соотношения параметров, которые далее будут служить некими опорными точками исследования динамики горения в системе.

Если характерное время превращения эндотермической стадии τ_2 существенно меньше характерного времени экзотермической τ_1 ($\tau_1 \gg \tau_2$), то определяющим параметром превращения становится соотношение тепловых эффектов эндо- и экзотермических стадий Q_2/Q_1 . При этом в системе реализуется эффективная реакция, имеющая кинетические параметры первой реакции и суммарное тепловыделение $(Q_2 - Q_1)$. Поэтому при относительно малых теплопоглощениях эндотермической реакции возможно стационарное распространение волны горения, в которой зоны превращения слиты, максимальная температура горения T_{\max} совпадает с T_s . Такой режим, следуя терминологии [1], назовем режимом «слияния». Скорость распространения волны горения в режиме слияния m_c в зависимости от Q_2/Q_1 в пределе $\tau_1 \gg \tau_2$ выражается приближенно формулами либо ЗФК [5], либо КПП [6] (как показано в работе [7]). Обычно реализуется значение, близкое к наибольшему

$$m_c = \begin{cases} \sqrt{2Dk_1^0 n_1! \rho^{n_1-1} (c_p \rho R T_s^2 / (Q_2 - Q_1))^{\frac{n_1+1}{2}} \exp\left(-\frac{E_1}{2RT_s}\right)}, \\ 2 \sqrt{Dk_1^0 \left(n_1 + \frac{E_1(T_s - T_n)}{RT_n^2}\right) \exp\left(-\frac{E_1}{2RT_s}\right)}. \end{cases} \quad (3)$$

По мере увеличения теплопоглощения эндотермической стадии максимальная температура превращения в режиме слияния падает, что приводит последовательно к расширению зоны реакции и вырождению волнового распространения с переходом его в объемное. Закономерности перехода аналогичны по своему содержанию рассмотренным в [8].

В случае обратного соотношения характерных времен превращения (очень медленная эндотермическая стадия, $\tau_2 \gg \tau_1$) T_{\max} будет, очевидно, близка к T_b , при этом скорость фронта реакций $m \approx m_y$ [4]

$$m_y = \sqrt{2Dk_1^0 n_1! \rho^{n_1-1} (c_p \rho R T_b^2 / Q_1 E_1)^{\frac{n_1+1}{2}} \exp\left(-\frac{E_1}{2RT_b}\right)}. \quad (4)$$

Из общих соображений, приведенных выше, видно, что в силу эндотермичности второй стадии возможны области параметров, где не существует стационарных решений в виде волны горения (например, $Q_2 > Q_1$, τ_2 достаточно мало), а в областях параметров, где стационарное решение возможно, реализуются некие промежуточные по отношению к предельным случаям (3), (4) режимы. Как показывает анализ, расположение этих областей в пространстве параметров системы (1) и структура фронтов горения в различных режимах в основном определяются видом кин-

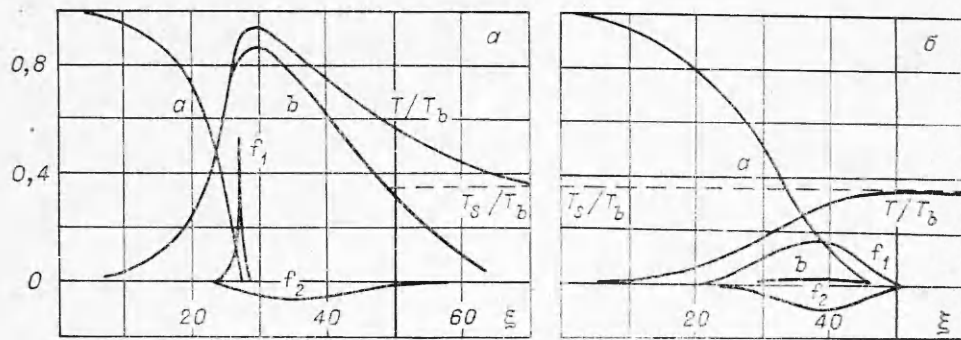


Рис. 1. Профили температуры $T(\xi)$, концентраций $a(\xi)$, $b(\xi)$, скоростей тепловыделения f_1 и теплопоглощения f_2 для режима управления (а) и режима слияния (б); $Le = 1,0$, $\Theta_0 = 15,0$, $\varepsilon = 0,1$.

а) $k = 5 \cdot 10^{-3}$; б) $k = 8 \cdot 10^{-3}$.

тической функции эндотермической стадии. В данной работе рассматривается случай, когда стадии имеют простейшую степенную кинетику первого порядка. Систему типа (1), в которой эндотермическая реакция катализируется конечным продуктом, предполагается рассмотреть в последующих работах.

Итак, пусть кинетики реакций имеют вид

$$\varphi_1(a) = a, \quad \varphi_2(b) = b. \quad (5)$$

Отметим основную специфику задачи, связанную со степенной кинетикой эндотермической стадии (рис. 1). Скорость эндотермической реакции максимальна при $T \approx T_{\max}$, поэтому максимум поглощения находится в зоне экзотермической реакции. В отличие от [1], где обе стадии могут формировать свой фронт превращения, эндотермическая реакция с кинетикой (5) сформировать свой фронт превращения не может. Тем самым превращение в системе будет осуществляться в режиме слияния в том случае, если размеры зон реакций — величины одного порядка, а экзотермическая реакция обладает достаточно большими тепловым эффектом и энергией активации, чему соответствует условие

$$\left. \begin{aligned} E_2/E_1 = 0(1), \\ k_2^0/k_1^0 = 0(1), \end{aligned} \right\} \Theta_0 - \frac{E_1 Q_1}{c_p \rho R T_b^2} \rightarrow +\infty. \quad (6)$$

Характерная для этого режима структура фронта горения приведена на рис. 1, б. Видно, что концентрация промежуточного продукта всюду мала, $T_{\max} \approx T_s$. При этом размер зоны и скорость второй стадии — величины того же порядка, что и для первой.

Вторая асимптотика, рассмотренная выше ($\tau_1 \ll \tau_2$), реализуется, если исследовать динамику превращения системы (1) при достаточно малых относительных скоростях эндотермической реакции (безразмерный критерий k)

$$k = k_2^0 \exp(-E_2/RT_b)/k_1^0 \exp(-E_1/RT_b). \quad (7)$$

При этом в численном счете наблюдается (см. рис. 1, а) распространение волны горения с $m \approx m_y$ (формула (4)) и $T_{\max} \approx T_b$. Максимумы тепловыделения экзотермической и теплопоглощения эндотермической реакций совпадают и в этом случае, однако режим слияния невозможен, так как размер зон реакций существенно различен. В этом режиме узкая зона экзотермической реакции как бы погружена в широкий фон малой интенсивности. При этом, как показывают оценки, основное влияние эндотермической стадии на характер волны горения реализуется через тепловой поток, отводимый эндотермической стадией из узкой зоны экзотермической реакции как вперед, в михельсоповскую зону, так и назад, в зону догорания. Следуя [2], такой режим назовем режимом «управления».

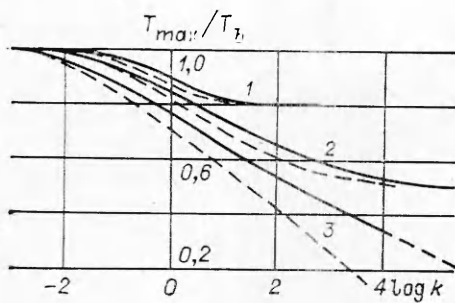


Рис. 2. Зависимость температуры горения от параметра k в случае $\epsilon > 1$; $Le = 1,0$, $\Theta_0 = 15,0$, $\epsilon = 2,0$.
 — численный счет; - - - - - оценка (17). q : 1 — 0,2, 2 — 0,5, 3 — 2,0.

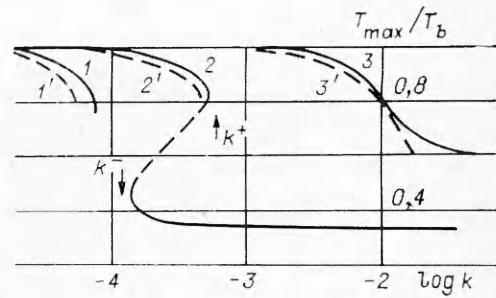


Рис. 3. Зависимость температуры горения от параметра k в случае $\epsilon < 1$; $Le = 1,0$, $\Theta_0 = 15,0$.
 — численный счет; - - - - - оценка (18). 1 — $\epsilon = 0,1$, $q = 1,0$; 2 — $\epsilon = 0,1$, $q = 0,066$; 3 — $\epsilon = 0,5$, $q = 0,4$.

Для построения приближенных решений уравнений (1), описывающих зависимости основных характеристик горения от параметров системы в режимах управления и слияния, рассмотрим подробнее закономерности превращения при варьировании относительной скорости эндотермической реакции k (7) (варьирование по параметру k выбрано из соображений наглядности). Как показывает анализ результатов численного интегрирования системы (1), характер этой зависимости во многом определяется соотношением величин энергий активаций элементарных стадий $\epsilon = E_2/E_1$. При более активированной эндотермической реакции ($E_2 > E_1$) (рис. 2) все параметры превращения плавно изменяются по мере изменения k . Выделить какую-либо границу, разделяющую режимы управления и слияния, невозможно.

При более активированной экзотермической реакции ($E_1 > E_2$) картина перехода качественно другая (рис. 3). В этом случае при варьировании k возможна резкая смена режимов превращений, причем, как видно из данных, представленных на рис. 3, в некоторой области параметров реализуется множественность стационарных режимов горения.

Величина k^+ , при которой еще наблюдается режим управления, как показывает численный счет, мала. Оценим порядок малости k^+ по отношению к малому параметру задачи $1/\Theta_0$ (см. (6)). Как отмечалось выше, в режиме управления размер зоны эндотермической реакции много больше экзотермической. Учитывая, что по температуре размеры зон реакций порядка характерного разогрева RT_{\max}^2/E_i ($i = 1, 2$), получим

$$1/(u\Theta_0) \ll u/(k^+\epsilon\Theta_s), \text{ следовательно } k^+ \sim 1/\Theta_0^2\Theta_s, \quad (8)$$

где u — безразмерная скорость горения при данной T_{\max} ; Θ_0 , Θ_s — безразмерные температуры, отвечающие T_n , T_s , которые выражаются через исходные переменные

$$u = m/\sqrt{\kappa k_1^0 \exp(-E_1/RT_b)},$$

$$\Theta = E_1(T_b - T)/RT_b^2.$$

Малость k^+ позволяет предложить приближенные аналитические способы решения стационарной задачи для расчета основных характеристик превращения в волне горения $u = u(\epsilon, k, q)$, $\Theta_{\max} = \Theta_{\max}(\epsilon, k, q)$ при различных значениях числа Льюиса $Le = D/\kappa$.

В случае $Le = 1$ для уменьшения размерности задачи воспользуемся первым интегралом системы (1)

$$-T = T_n + (Q_1 - Q_2)(1 - a)/c_{p\rho} + Q_2 b/c_{p\rho}. \quad (9)$$

Исключая при помощи (9) концентрацию промежуточного продукта из

(1) и переходя к безразмерным переменным в приближении $\beta = 0$, получим в стационарной постановке следующие уравнения:

$$\frac{d^2\Theta}{d\xi^2} - u \frac{d\Theta}{d\xi} - \Theta_0 a \exp(-\Theta) + k[\Theta_s - \Theta + (\Theta_0 - \Theta_s) a] \exp(-\varepsilon\Theta) = 0, \quad (10)$$

$$\frac{d^2 a}{d\xi^2} - u \frac{da}{d\xi} - a \exp(-\Theta) = 0,$$

где $\xi = x/\sqrt{\kappa/k_1^0 \exp(-E_1/RT_b)}$.

Из физических соображений, приведенных выше, следует, что для режима управления разумным приближением является модель с бесконечно узкой зоной экзотермической реакции. При этом определяющим параметром превращения наряду с соотношением энергий активаций ставится величина s , пропорциональная соотношению характерных размеров зон экзо- и эндотермической реакций

$$s = \frac{1/u(\Theta_{\max})}{u(\Theta_{\max})/k \exp(-\varepsilon\Theta_{\max})}. \quad (11)$$

Для построения приближенного аналитического решения преобразуем (10), используя в качестве масштаба в зонах Михельсона и догорания их характерные размеры: зона прогрева $-1/u$, зона догорания $-u/k(\Theta_{\max})$. Переходя к новой независимой переменной t ($i=1$ — зона прогрева, $i=2$ — зона догорания)

$$t = \begin{cases} (\Theta - \Theta_{\max})/(\Theta_0 - \Theta_{\max}) & \text{при } i=1, \\ (\Theta - \Theta_{\max})/(\Theta_s - \Theta_{\max}) & \text{при } i=2, \end{cases}$$

получим из (10)

$$i=1, -\infty < \xi < 0: p_1(t) = -(d\Theta/d\xi)/u(\Theta_0 - \Theta_{\max}),$$

$$p_1 \frac{dp_1}{dt} + p_1 + s \left\{ 1 - t - (1-a) \frac{\Theta_0 - \Theta_s}{\Theta_0 - \Theta_{\max}} \right\} \exp(-\varepsilon_1 t) = 0, \quad (12)$$

$$p_1 \frac{da}{dt} + a = 1;$$

$$i=2, 0 < \xi < +\infty: p_2(t) = (d\Theta/d\xi)/u(\Theta_s - \Theta_{\max}),$$

$$s p_2 \frac{dp_2}{dt} - p_2 + (1-t) \exp(-\varepsilon_2 t) = 0, \quad (12')$$

где $\varepsilon_1 = \varepsilon(\Theta_0 - \Theta_{\max})$; $\varepsilon_2 = \varepsilon(\Theta_s - \Theta_{\max})$, с начальными условиями $t=1$: $a(1)=1$, $p_1(1)=0$ и условиями сшивания, непосредственно следующими из (1)

$$(\Theta_0 - \Theta_{\max})p_1(0) + (\Theta_s - \Theta_{\max})sp_2(0) = \Theta_0. \quad (13)$$

Для получения аналитических оценок зависимостей $u = u(\varepsilon, k, q)$ и $\Theta_{\max} = \Theta_{\max}(\varepsilon, k, q)$ необходимо сделать дополнительные предположения. Из уравнений (12), (12') видно, что искомые величины $p_1(t)$, $p_2(t)$ для $t=0$ и, тем самым, u , Θ_{\max} являются функциями параметров: s , ε_1 , ε_2 . Используя аппроксимации в каждой из зон и сшивая их при помощи (13), получим различные приближенные выражения для $s(\varepsilon, k, q)$, которые необходимо дополнить уравнением, следующим из определения величины s (11):

$$s(\Theta_{\max}) = (k/u_0^2) \exp((1-\varepsilon)\Theta_{\max}), \quad (14)$$

где $u_0 = u(\Theta_{\max})|_{\Theta_{\max}=0}$.

Приближенные выражения для s , следующие из системы (12), (12') вместе с (14), дают аппроксимации зависимостей $u = u(\varepsilon, k, q)$ и $\Theta_{\max} = \Theta_{\max}(\varepsilon, k, q)$. Ниже приведены две аппроксимации, дающие хорошее

приближение результатов численного счета в широкой области параметров системы (10).

Из оценки (8) и (11) следует, что величина $s \sim 1/\Theta_0 q$ для режимов управления при не слишком малых теплопоглощениях эндотермической стадии мала. Это позволяет искать решение (12), (12') в виде ряда по s . Ограничиваясь членами разложения вплоть до линейных, получим

$$p_i(0) = \begin{cases} 1 + \varepsilon_2 [1 - \exp(-\varepsilon_1)] s_1/s_2, & i = 1, \\ 1 - (1 + \varepsilon_2) s_2, & i = 2. \end{cases} \quad (15)$$

Как показывает сопоставление с результатами численного счета при небольших теплопоглощениях эндотермической стадии, оценка (15) дает завышенное значение теплового потока в зону догорания $p_2(0)$. В этом случае удовлетворительная точность достигается точной нижней оценкой $p_2(0)$, которую из (12) получим в виде

$$p_2(0) = [\sqrt{1 + 4s \exp(-\varepsilon_2)} - 1]. \quad (16)$$

Из (15), (16) и (13) получим выражение для $\Theta_{\max}(s)$.

1) Малые q ($q \ll 1/\Theta_0$):

$$s = (D - \sqrt{D^2 - 4GF})/2G, \quad (17)$$

где

$$D = (\varepsilon_2 + 2\varepsilon\Theta_{\max})\varepsilon_2 [1 - \exp(-\varepsilon_1)]/\varepsilon_1 + \varepsilon_2^2 \exp(-\varepsilon_2),$$

$$G = [\varepsilon_2 (1 - \exp(-\varepsilon_1))/\varepsilon_1]^2; F = \varepsilon^2 \Theta_{\max}^2 + \varepsilon \varepsilon_2 \Theta_{\max}.$$

2) Большие q , $\varepsilon < 1$ ($q \geq 1/\Theta_0$):

$$s = \varepsilon \Theta_{\max} / \varepsilon_2 [1 + (1 - \exp(-\varepsilon_1))/\varepsilon_1]. \quad (18)$$

Пользуясь разложением в ряд по малой величине s , в случае произвольного значения Le (из интервала (0, 1)) нетрудно получить

$$s = \Theta_{\max} / \{\Theta_s - \Theta_{\max} [1 + 1/(\varepsilon(\Theta_0 - \Theta_{\max}) + 1/Le - 1)]\}. \quad (19)$$

Сравнение аналитических оценок (17)–(19) с результатами численного счета, приведенное на рис. 2, 3, показывает удовлетворительное соответствие при относительно высоких температурах горения T_{\max} .

Рассмотрим основные закономерности превращения в системе (1), используя простейшую оценку, которую получим из (18) или (19) при больших Θ_s , Θ_{\max} :

$$k = u_0^2 \Theta_{\max} \exp[(\varepsilon - 1) \Theta_{\max} / (\Theta_s - \Theta_{\max})]. \quad (20)$$

Анализ (20) приводит к следующим выводам.

1. Скорость и температура горения u , T_{\max} в системе (1) являются монотонно убывающими функциями параметров k , q , а также монотонно возрастающей функцией соотношения энергий активаций ε . Это связано с тем, что с увеличением активированности эндотермической стадии происходит уменьшение размера зоны ее реакции и, тем самым, рост температуры превращения. Если считать, что характерная безразмерная температура режима управления $\Theta_{\max} \sim 1$, то из (20) имеем в режиме управления $k^+ \sim 1/\Theta_0^2 \Theta_s$, что находится в соответствии как с оценкой (6), так и с результатами численного счета.

2. При $q < 1$ и достаточно больших теплопоглощениях эндотермической реакции Θ_s и малых ε (см. рис. 3, 1, 2) возможна множественность стационарного режима горения. Запишем необходимое условие множественности из (17)–(19)

$$(1 - \varepsilon) \Theta_s = \frac{(E_1 - E_2)(T_b - T_s)}{RT_b^2} > \text{const}. \quad (21)$$

Значение константы в (21) в зависимости от использованных приближений изменяется от 4 до 6. В области множественности $k^- < k < k^+$ (см.

рис. 3, 2) существуют три решения уравнений (1), которым отвечают два устойчивых режима горения, разделенных неустойчивым. В зависимости от условий зажигания реализуется либо высокотемпературный режим управления (температура зажигания $T_a \sim T_b$), либо низкотемпературный режим слияния ($T_a \sim T_s$). Границы области множественности и температуры на пределе устойчивости режимов из (20) получаются в следующем виде:

высокотемпературный фронт

$$k^+ = \frac{i}{e[(1-\varepsilon)\Theta_0^2\Theta_s]}, \quad T_{\max}^+ = T_0 - \frac{RT_b^2}{E_1 - E_2},$$

низкотемпературный фронт

$$k^- = \frac{(1-\varepsilon)\Theta_s \exp[-(1-\varepsilon)\Theta_s]}{e\Theta_0^2}, \quad T_{\max}^- = T_s + \frac{RT_s^2}{E_1 - E_2}.$$

3. При $q > 1$ (см. рис. 3, 3) низкотемпературный режим горения невозможен. С ростом относительной скорости эндотермической реакции при $\varepsilon < 1$ (точнее $\varepsilon < 1 - \text{const}/\Theta_s$) происходит срыв высокотемпературного режима, подобный рассмотренному в [9]. В случае $\varepsilon > 1$ (см. рис. 2, 3) с ростом k происходит переход от нормального режима распространения волны горения через вырожденный к объемному неизотермическому превращению.

В заключение сделаем некоторые общие замечания относительно критерия множественности (21). К настоящему времени известны (помимо рассмотренной в данной работе) две системы, в которых возможно появление множественности стационарного распространения волны горения. Это система двух конкурирующих экзотермических реакций [3] и так называемая «сэндвичевая» система, рассмотренная в [10]. При конкретном различии этих задач появление множественности, на наш взгляд, имеет единую физическую природу. Это утверждение можно проиллюстрировать следующими рассуждениями. Для рассматриваемых задач характерно наличие двух «предельных» режимов превращения (высокотемпературный и низкотемпературный), с температурами горения T_1, T_2 и характерными временами превращения «ведущих стадий» $\tau_1(T), \tau_2(T)$. Условие реализации этих режимов

$$\begin{aligned} \text{при } T = T_1 \quad \tau_2(T)/\tau_1(T) &\ll 1, \\ \text{при } T = T_2 \quad \tau_2(T)/\tau_1(T) &\gg 1. \end{aligned} \quad (22)$$

Если характерные времена $\tau_1(T), \tau_2(T)$ зависят от температуры обычным аррениусовским образом с энергиями активации E_2 и E_1 (для системы из [10], очевидно, $E_2 = 0$), то, используя преобразование Франк-Каменецкого, можно записать

$$\frac{\tau_2(T)}{\tau_1(T)} = \frac{\tau_2(T_1)}{\tau_1(T_1)} \exp \left[- \frac{(E_1 - E_2)(T_1 - T)}{RT_1^2} \right].$$

Тогда условие множественности (22) запишется в виде

$$\frac{(E_1 - E_2)(T_1 - T_2)}{RT_1^2} > \text{const}. \quad (23)$$

Как показывает несложный анализ, критерии множественности (для k в [3], для b в [10] и (21)) сводятся к виду (23). Значение константы в [3] равно 4,0, в [10] 5,2, а в данной работе $4 \div 6$. Формальное единство критериев множественности еще раз подтверждает единство физическое. Качественный вывод критерия (23) иллюстрирует слабую зависимость константы в (23) как от числа Льюиса, так и от порядков реакций, что отмечалось в [3] для системы двух конкурирующих реакций. Для системы, рассматриваемой в данной работе, это следует из формулы (20).

Авторы выражают благодарность А. П. Алдушину, А. Г. Мержанову и К. Г. Шкадинскому за плодотворное обсуждение, внимание и ценные советы.

Поступила в редакцию 4/1 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев. ФГВ, 1968, 4, 4.
2. А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ПМТФ, 1972, 6.
3. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. О неединственности стационарной волны горения. Препринт. Черноголовка, 1981.
4. Т. П. Ивлева, К. Г. Шкадинский. Госфонд алгоритмов и программ, ПОО3381.
5. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 1.
6. А. Н. Колмогоров, И. Г. Петровский, Н. С. Пискунов. Бюлл. МГУ. Секция А, 1937, 1, 16.
7. А. П. Алдушин, Я. Б. Зельдович, С. М. Худяев. ФГВ, 1979, 15, 1.
8. А. П. Алдушин, В. Д. Луговой, А. Г. Мержанов и др. Докл. АН СССР, 1978, 243, 6.
9. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1.
10. Т. П. Ивлева, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский. Докл. АН СССР, 1981, 256, 4.

НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ С ДИССОЦИИРУЮЩИМИ ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ

А. П. Алдушин
(Черноголовка)

При высоких температурах, развивающихся в волнах горения конденсированных систем, твердофазные продукты реакции могут диссоциировать. К числу сильно диссоциирующих систем относятся, в частности, некоторые нитриды, а также практически все гидриды переходных металлов, получаемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1, 2]. Элементарная модель горения СВС-систем, претерпевающих диссоциативный фазовый переход, построена в [3]. В настоящей работе в рамках той же модели анализируются неадиабатические эффекты, возникающие при горении диссоциирующих систем.

Влияние теплотерь на макрокинетические характеристики реакции очень велико. Известно, что одна и та же реакция может протекать быстро или медленно в зависимости от уровня теплоотвода. Для диссоциирующих составов теплотери сказываются не только на скорости процесса, но и, что более важно для объектов технологического горения, на его конечном результате — выходе целевого продукта. В адиабатических условиях глубина реакции определяется количеством тепла, необходимым для саморазогрева системы до температуры диссоциации T_d , после чего достигаются равновесные условия и реакция прекращается [3]. Теплотери не позволяют системе находиться в высокотемпературном состоянии с нулевой скоростью тепловыделения и открывают принципиальную возможность достижения полноты реакции. В то же время интенсивный теплоотвод может приводить к срыву высокотемпературного процесса и закалке продуктов неполного превращения.

Ниже приводится расчет основных характеристик неадиабатических волн горения с диссоциирующим продуктом.

1. В простейшем случае стационарное распространение фронта экзотермической реакции в конденсированной среде описывается уравнениями теплового баланса и кинетики выгорания исходного вещества

$$u \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dT}{dx} \right) + qw - \alpha (T - T_0), \quad (1)$$

$$u \frac{d\eta}{dx} = w(\eta, T), \quad w = f(\eta) k_0 e^{-E/RT} \quad (T < T_d), \quad (2)$$

$$q = Q/c_p, \quad \kappa = \lambda/c_p.$$