

Как видно из рис. 1—4 и 6, период индукции цепного воспламенения значительно меньше периода индукции теплового взрыва и времени достижения максимальной температуры во всем рассмотренном интервале значений  $\kappa$ . При  $\kappa = \kappa_{кр}$  к моменту наступления теплового взрыва глубина превращения  $\eta_{(кр)} \approx 0,4 \div 0,6$  (кривая на рис. 2), что близко к соответствующему значению этого параметра в случае простого автокатализа.

Поступила в редакцию  
16/XI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. УФН, 1940, 23, 251, 433.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
3. P. Gray, P. R. Lee. Oxidation and combustion rev. Amsterdam Els. fabl. comp., 1968, 2.
4. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. хим., 1966, 35, 656.
5. А. С. Соклик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960.
6. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская и др. ПМТФ, 1964, 6, 3.
7. А. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская, Н. И. Озерновская. Изв. АН СССР, серия хим., 1972, 9, 1920.
8. А. И. Вольберт. Математический сборник, вып. 4, 1972, стр. 578.

УДК 662.612

### СТАДИЙНОЕ ГОРЕНИЕ НЕЛЕТУЧИХ ЛЕГКОДИСПЕРГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

*Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев,  
Т. М. Мартемьянова  
(Москва)*

Горение нелетучих конденсированных веществ — сложный стадийный процесс, в котором химические реакции протекают в неподвижном приповерхностном слое конденсированной фазы (к-фазы, в к-фазе, находящейся в дискретном состоянии (в движущихся диспергированных частицах или в пене), и в газовой фазе [1—4]. Реакции в газе, образовавшемся в результате разложения к-фазы, в свою очередь, могут протекать стадийно, о чем, например, свидетельствует возникновение двойных пламен в газовых смесях, содержащих  $\text{NO}_2$  [5], а также образование во многих случаях факела пламени, находящегося на большом расстоянии от основной зоны горения и не влияющего на скорость горения.

Влияние стадийности превращения исходного вещества уже давно обсуждается в литературе. Выдвинут ряд качественных соображений о ведущей (определяющей скорость горения) реакции и о смене ведущей реакции при изменении внешних параметров [3, 4, 6]. В работе [7] рассмотрены режимы стадийного горения, связанные с протеканием в газе последовательных реакций.

Один из возможных режимов горения нелетучих конденсированных веществ — двухстадийный — впервые описан Я. Б. Зельдовичем в [8]. На первой стадии происходит эндотермическая или слабозкотер-

мическая реакция газификации исходного вещества в приповерхностном неподвижном слое. На второй стадии газ, образовавшийся при разложении к-фазы, реагирует на некотором расстоянии от поверхности с выделением основного количества тепла. Скорость газофазных реакций определяет скорость горения, а скорость разложения к-фазы «управляется» тепловым потоком от газового пламени (величина теплового потока такова, что массовая скорость газификации оказывается равной массовой скорости потребления газа в пламени).

В последующих теоретических работах [9—12] (в отличие от [8]) при рассмотрении различных моделей стадийного горения нелетучих конденсированных веществ не предполагалось, что реакции газификации к-фазы идут с малым тепловым эффектом или эндотермичны; но расчет скорости горения велся в предположении, что в зоне горения имеются определенным образом разделенные в пространстве узкие зоны тепловыделения, соответствующие каждой стадии в отдельности. Это предположение значительно ограничивает общность получаемых результатов, поскольку не позволяет найти все режимы стадийного горения, а также условия смены режимов при изменении внешних параметров.

В настоящей работе исследуется двухстадийная модель стационарного горения нелетучего легкодиспергирующего вещества, во многом аналогичная модели, предложенной Парром и Крофуордом [10], но без предположения о заданном разделении в пространстве зон тепловыделения. В [10] положение зон тепловыделения задавалось с помощью произвольных параметров, характеризующих глубину протекания реакции в каждой стадии.

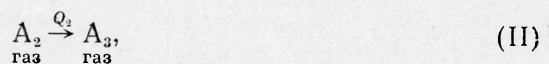
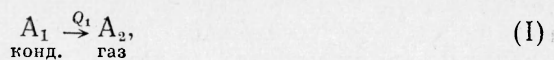
Легкодиспергирующими будем называть такие вещества, в процессе горения которых к-фаза уже при небольших глубинах разложения переходит в дисперсное состояние (в пену, газовзвесь), где в основном и происходит ее разложение. Жидкие (или плавящиеся в зоне прогрева) нелетучие вещества легко диспергируют, если мала растворимость газообразных продуктов реакции, а скорость их выделения в виде новой газовой фазы велика по сравнению со скоростью реакции. Если к-фаза разлагается в твердом состоянии, вещество малой прочности диспергирует при малых глубинах разложения, и реакционный слой легко разрывается газовыми продуктами.

При горении легкодиспергирующих веществ реакция в неподвижном слое к-фазы не влияет на скорость горения (по тем же причинам, что и в модели Я. Б. Зельдовича [8]), и ее можно не рассматривать. Поэтому в дальнейшем будем учитывать только реакцию разложения к-фазы, находящейся в дисперсном состоянии (без ограничений на знак или величину теплового эффекта этой реакции), и экзотермическую реакцию в газовой фазе.

Модели одностадийного горения для каждой из рассматриваемых ниже стадий подробно исследованы Я. Б. Зельдовичем и Д. А. Франк-Каменецким (горение газов [13, 14]) и Э. И. Максимовым и А. Г. Мержановым (горение конденсированного вещества в дисперсном состоянии [15, 16]).

### 1. Постановка задачи и вывод уравнений

Будем считать, что в зоне горения происходит превращение исходного конденсированного вещества по следующей схеме:



согласно которой конденсированное вещество  $A_1$  переходит в результате экзотермической или эндотермической реакции ( $Q_1$  — тепловой эффект реакции (I)) в промежуточный газовый продукт  $A_2$ , способный к дальнейшему реагированию. В результате второй реакции, идущей с выделением тепла ( $Q_2 > 0$ ),  $A_2$  превращается в конечный газовый продукт  $A_3$ . Полагаем, что даже при небольших глубинах протекания реакции (I) исходное конденсированное вещество  $A_1$  переходит в дисперсное состояние (легкодиспергирующее вещество). При этом в зоне горения величина средней плотности двухфазной среды  $\rho_d$  непрерывно уменьшается от величины плотности исходного конденсированного вещества до величины плотности конечных газовых продуктов.

Состояние дисперсной среды будем характеризовать порозностью  $m$  ( $m$  — доля объема газа в единице объема дисперсной фазы в данной точке пространства). Перед зоной горения  $m$  равна пористости исходного конденсированного вещества  $m_n$  ( $m \rightarrow m_n$ ), а за зоной горения после сгорания к-фазы  $m$  стремится к единице. Средняя плотность среды  $\rho_d$  может быть выражена через порозность  $m$ :

$$\rho_d = (1 - m)\rho_k + m\rho_r, \quad (1.1)$$

где  $\rho_k$  — плотность конденсированного вещества;  $\rho_r = \mu p/RT$  — плотность газа ( $p$  — давление,  $T$  — температура,  $\mu$  — молекулярный вес газа,  $R$  — газовая постоянная).

Для вывода уравнений, описывающих стационарное горение, необходимо сделать определенные предположения о свойствах двухфазной среды. Выделение газа при разложении к-фазы приводит к значительному увеличению объема, что вызывает движение двухфазной среды в направлении, нормальном к поверхности горения. Если двухфазная среда представляет собой взвесь диспергированных частиц (или капель) в газе, то возможно возникновение относительного движения частиц и газа. Различием скоростей газа и частиц будем пренебрегать, полагая, что ввиду малого размера последних, скорости успевают выравниваться за счет вязкости, и двухфазная среда движется как единое целое. Будем пренебрегать также и различием температур к-фазы и газа. Это приближение справедливо, если в любом сечении зоны горения температура газа меньше, чем температура воспламенения отдельных частиц [17, 18]. Малый размер частиц и их дальнейшее дробление по мере увеличения глубины разложения конденсированной фазы способствует выполнению этого условия. Таким образом, будем рассматривать двухфазную среду как квазиоднородную [10, 15, 16], имеющую в каждом сечении зоны горения одну скорость движения и одну температуру.

Закон сохранения массы при стационарном горении в системе координат, связанной с зоной горения, имеет вид:

$$\rho_d v = \text{const},$$

где  $v$  — скорость движения двухфазной среды. Константа может быть определена из условия, что в порах исходного вещества находится инертный газ при давлении, равном внешнему давлению в системе. Тогда закон сохранения массы можно записать:

$$[\rho_r m + \rho_k (1 - m)] v = [\rho_{rn} m_n + \rho_k (1 - m_n)] v_0, \quad (1.2)$$

где  $v_0$  — скорость движения холодной части конденсированного вещества, в выбранной системе координат, т. е. линейная скорость горения;  $\rho_{rn}$  — плотность инертного газа в порах в начальном состоянии ( $\rho_{rn} = \mu p/RT_n$ ,  $T_n$  — начальная температура; различием молекулярных весов пренебрегаем).

Для получения еще одного соотношения условно разделим конденсированное вещество перед зоной горения на две части:  $\eta$  и  $(1 - \eta)$ ,

где  $\eta$  — глубина превращения конденсированного вещества (доля конденсированного вещества  $A_1$ , превратившаяся в газ к некоторому заданному сечению зоны горения). Тогда условие баланса для неразложившейся части конденсированного вещества сводится к соотношению:

$$\rho_k(1-m)v = \rho_k(1-m_n)(1-\eta)v_0. \quad (1.3)$$

В равенстве (1.3) слева стоит массовый поток конденсированного вещества в том сечении зоны горения, где глубина превращения равна  $\eta$ , а справа — поток этой же части конденсированного вещества перед зоной горения.

Равенства (1.2) и (1.3) позволяют выразить порозность и скорость движения двухфазной среды через глубину превращения к-фазы:

$$m = \frac{\eta + \Delta}{\eta + \Delta + \pi(1-\eta)}, \quad (1.4)$$

$$v = (1-m_n) \frac{\eta + \Delta + \pi(1-\eta)}{\pi} v_0, \quad (1.5)$$

где

$$\pi = \frac{\rho_g}{\rho_k}; \quad \Delta = \frac{\rho_{гн} m_n}{\rho_k(1-m_n)}. \quad (1.6)$$

Поскольку  $\pi$ ,  $\Delta$  содержат отношение плотности газа и к-фазы, т. е. являются малыми величинами, то там, где  $\eta$  не очень мала,  $m$  близка к единице, а  $v$  значительно превышает линейную скорость горения  $v_0$ .

Закон сохранения исходного конденсированного вещества  $A_1$  имеет вид:

$$\frac{dj_1}{dx} = -\omega_1, \quad (1.7)$$

где  $x$  — координата, направленная в сторону продуктов горения ( $x \rightarrow -\infty$  соответствует холодному веществу, а  $x \rightarrow \infty$  — продуктам горения);  $j_1$  — массовый поток к-фазы, согласно (1.3),

$$j_1 = \rho_k(1-m_n)(1-\eta)v_0; \quad (1.8)$$

$\omega_1$  — скорость реакции (I) в единице объема двухфазной среды. Пусть эта скорость пропорциональна количеству к-фазы. Тогда

$$\omega_1 = (1-m)k_1 \exp(-E/RT), \quad (1.9)$$

где  $k_1$ ,  $E_1$  — предэкспонент и энергия активации, соответствующие реакции (I). Подставляя (1.8) и (1.9) в (1.7), получим:

$$u \frac{d\eta}{dx} - \omega_1 = 0, \quad (1.10)$$

где

$$u = \rho_k(1-m_n)v_0 \quad (1.11)$$

— массовая скорость горения.

Закон сохранения промежуточного продукта  $A_2$  имеет вид:

$$\frac{dj_2}{dx} = \omega_1 - \omega_2, \quad (1.12)$$

где  $j_2$  — массовый поток вещества  $A_2$ ,  $\omega_2$  — скорость реакции (II).

$$j_2 = m \left( -D\rho_g \frac{da}{dx} + \rho_g va \right). \quad (1.13)$$

Здесь  $D$  — коэффициент диффузии в газе,  $a$  — относительная массовая концентрация  $A_2$  в газе. Обычное выражение для диффузионного потока в однородной среде [19] в (1.13) умножено на эффективную для диффузии в газе долю поверхности в данном сечении двухфазной среды, кото-



рая, как известно [20], совпадает с порозностью среды. Скорость реакции (II) в единице объема двухфазной среды

$$\omega_2 = mk_2 a^n \exp(-E_2/RT), \quad (1.14)$$

где  $E_2$  — энергия активации;  $k_2$  — предэкспонент реакции (II), пропорциональный давлению для мономолекулярной реакции и квадрату давления для биомолекулярной реакции;  $n$  — порядок реакции по  $A_2$ . Подставляя (1.9), (1.13), (1.14) в (1.12) и используя (1.4) и (1.5), получим

$$\frac{d}{dx} \left( mD\rho_r \frac{da}{dx} \right) - u \frac{d}{dx} [(\Delta + \eta)a] + \omega_1 - \omega_2 = 0. \quad (1.15)$$

Закон сохранения энергии имеет вид [19]:

$$-\lambda \frac{dT}{dx} + \sum_i H_i j_i = \text{const},$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности двухфазной среды;  $j_i$  и  $H_i$  — массовые потоки и удельные энтальпии компонентов ( $A_1, A_2, A_3$  и инертного газа  $A_4$ , который первоначально содержится в порах исходного вещества).

Дифференцируя закон сохранения энергии с учетом соотношений  $\frac{pH_i}{dT} = c_{pi}$  ( $c_{pi}$  — удельные теплоемкости компонентов при постоянном давлении),  $\frac{dj_3}{dx} = \omega_2$ ,  $\frac{dj_4}{dx} = 0$ , (1.7) и (1.12), получим

$$\frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) - \left( \sum_i c_{pi} j_i \right) \frac{dT}{dx} + Q_1 \omega_1 + Q_2 \omega_2 = 0, \quad (1.16)$$

где  $Q_1^{(T)} = H_1 - H_2$ ;  $Q_2^{(T)} = H_2 - H_3$  — тепловой эффект реакций (I) и (II) соответственно. Для упрощения (1.16) будем предполагать, что удельные теплоемкости всех компонентов близки по величине, т. е.  $c_{pi} = c$ , а тепловые эффекты реакции постоянны (оба эти предположения в некотором смысле эквивалентны и обычно используются в теории горения). Тогда с учетом очевидного равенства  $\sum_i j_i = \rho_r v$  и соотношений (1.1), (1.2), (1.4) и (1.9) найдем

$$\frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) - u(1 + \Delta)c \frac{dT}{dx} + Q_1 \omega_1 + Q_2 \omega_2 = 0. \quad (1.17)$$

Система уравнений (1.10), (1.15) и (1.17) относительно переменных  $\eta$ ,  $a$  и  $T$  совместно с дополнительным соотношением (1.4) описывает процесс стационарного горения. Граничные условия к этим уравнениям:

$$\begin{aligned} x \rightarrow -\infty: \eta = 0, a = 0, T = T_H, \\ x \rightarrow \infty: \eta = 1, a = 0, \frac{dT}{dx} = 0. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Уравнения (1.10), (1.15), (1.17) записаны в соответствии со схемой реакций (I) и (II), где предполагалось, что продукты реакции (I) только газообразны. Уравнения в случае, когда имеется еще и конденсированный продукт, приведены без вывода в [21].

Для системы уравнений (1.10), (1.15) и (1.17) легко получить первый интеграл. Действительно, выразив из (1.10) и (1.15) скорости химических реакций, подставив их в (1.17), а затем проинтегрировав полученное соотношение с учетом граничных условий (1.18), найдем:

$$\begin{aligned} \lambda \frac{dT}{dx} + Q_2 mD\rho_2 \frac{da}{dx} - u[(1 + \Delta)c(T - T_H) + \\ + Q_2(\Delta + \eta)a] + (Q_1 + Q_2)u\eta = 0. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Далее вместо уравнения второго порядка (1.15) будем рассматривать уравнение первого порядка (1.19).

Из (1.19) следует выражение для температуры горения ( $T$  при  $x \rightarrow \infty$ ):

$$T_{\Gamma} = T_{\Pi} + \frac{Q_1 + Q_2}{c(1 + \Delta)} \quad (1.20)$$

(если  $Q_1 < 0$ , то считается, что  $Q_2 > |Q_1|$ ,  $\frac{E(T_{\Gamma} - T_{\Pi})}{RT_{\Gamma}^2} \gg 1$ ). Максимальный разогрев в системе оказывается несколько меньше, чем  $(Q_1 + Q_2)/c$  (из-за наличия в порах исходного вещества инертного газа).

Интегрируя (1.10) и (1.15) от  $-\infty$  до  $+\infty$ , получим следующие балансные соотношения:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega_1 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \omega_2 dx = u. \quad (1.21)$$

Положим для простоты, что коэффициенты переноса  $D\rho_{\Gamma}$  и  $\lambda$  постоянны (в действительности  $D\rho_{\Gamma}$  и  $\lambda$  относительно слабо зависят от температуры), а теплопроводность дисперсной среды и газа будем приближенно считать одинаковыми. Это приближение представляется удовлетворительным, поскольку в области пространства, где протекают реакции, к-фаза занимает незначительную долю объема (см. (1.4)). Кроме того, согласно расчетам [15, 16], изменение теплопроводности в результате реакции в дисперсной среде оказывает слабое влияние на скорость горения. Поскольку для газа число Льюиса близко к единице, то далее принято, что  $D\rho_{\Gamma} = \frac{\lambda}{c}$ .

Численное решение системы (1.10), (1.17), (1.19) проводилось в безразмерном виде. Приводимые ниже результаты численных расчетов соответствуют следующей форме безразмерных уравнений:

$$\begin{aligned} \omega \frac{d\eta}{d\xi} - (1 - m) \sigma_{\kappa} \exp\left(\frac{1}{\beta} - \frac{\sigma_E}{\beta\theta}\right) &= 0, \\ \frac{d^2\theta}{d\xi^2} - \omega(1 + \Delta) \frac{d\theta}{d\xi} + \Phi &= 0, \\ \frac{1}{(1 + \Delta)} \frac{d\theta}{d\xi} + (1 - \sigma_Q) \beta m \frac{da}{d\xi} - \omega [\theta_0 \beta (1 - \eta) - (1 - \theta) + \\ &+ \theta_0 \beta (1 - \sigma_Q) (\eta + \Delta) a] = 0, \\ m &= (\eta + \Delta) / [\eta + \Delta + (1 - \beta\theta_0) (1 - \eta) \pi_{\Pi} / \theta], \\ \Phi &= (1 - m) \sigma_Q \sigma_{\kappa} \exp\left(\frac{1}{\beta} - \frac{\sigma_E}{\beta\theta}\right) + m(1 - \sigma_Q) (1 - \sigma_{\kappa}) \exp\left(\frac{1}{\beta} - \frac{1 - \sigma_E}{\beta\theta}\right), \\ \xi \rightarrow -\infty: \eta &= 0, a = 0, \theta = (1 - \beta\theta_0), \\ \xi \rightarrow \infty: \eta &= 1, a = 0, \theta = 1, \end{aligned} \quad (1.22)$$

где

$$\begin{aligned} \xi &= x \sqrt{\frac{c(k_1 + k_2)}{\lambda} \exp\left(-\frac{E_1 + E_2}{RT_{\Gamma}}\right)}; \quad \theta = \frac{T}{T_{\Gamma}}; \\ \omega &= u \sqrt{\frac{\lambda(k_1 + k_2)}{c} \exp\left(-\frac{E_1 + E_2}{RT_{\Gamma}}\right)}; \quad \beta = \frac{RT_{\Gamma}}{E_1 + E_2}; \\ \theta_0 &= \frac{(T_{\Gamma} - T_{\Pi})(E_1 + E_2)}{RT_{\Gamma}^2}; \quad \sigma_{\kappa} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}; \quad \sigma_E = \frac{E_1}{E_1 + E_2}; \\ \sigma_Q &= \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2}; \quad \pi_{\Pi} = \frac{\rho_{\Gamma\Pi}}{\rho_{\kappa}}; \quad \Delta = \frac{m_{\Pi}}{1 - m_{\Pi}} \cdot \pi_{\Pi}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

## 2. Приближенный анализ и результаты численных расчетов

Рассмотрим режим стадийного горения, изученный в [10, 11]. Будем считать, что зоны протекания реакций (I) и (II) разделены в пространстве, причем в зону реакции (I) втекает тепловой поток из зоны (II). Обозначим через  $T_1$  и  $q_1 = \lambda \left( \frac{dT}{dx} \right)_{T=T_1}$  температуру и тепловой поток в некоторой точке пространства  $x_1$ , где реакция (I) практически завершена. Строго математически реакция (I) полностью завершается лишь при  $T = T_1$ , т. е. при  $x \rightarrow \infty$ . Поэтому введенные здесь величины  $T_1$  и  $q_1$  до некоторой степени условны. Однако ниже будет указан способ их нахождения, благодаря чему они приобретут вполне определенный смысл.

Предположение, что при  $x < x_1$  практически протекает только первая реакция, а при  $x > x_1$  — только вторая, дает возможность приближенно записать систему уравнений (1.10), (1.17) и (1.19) следующим образом:

$$\begin{aligned} -\infty < x < x_1, \\ u \frac{d\eta}{dx} - w_1 &= 0, \\ \frac{\lambda}{c} \frac{d^2 T}{dx^2} - u(1 + \Delta) \frac{dT}{dx} + \frac{Q_1}{c} w_1 &= 0, \end{aligned} \quad (2.1)$$

$x \rightarrow -\infty : T = T_{II}, \eta = 0; \quad x = x_1 : T = T_1, \eta = 1.$

$$\begin{aligned} x_1 < x < \infty, \\ \frac{\lambda}{c} \frac{d}{dx} \left( T + \frac{Q_2}{c} a \right) - u(1 + \Delta) \left( T - T_{II} + \frac{Q_2}{c} a \right) + (Q_1 + Q_2) \frac{u}{c} &= 0, \\ \frac{\lambda}{c} \frac{d^2 T}{dx^2} - u(1 + \Delta) \frac{dT}{dx} + \frac{Q_2}{c} w^2 &= 0, \end{aligned} \quad (2.2)$$

$x = x_1 : T = T_1, \quad \lambda \frac{dT}{dx} = q_1; \quad x \rightarrow \infty : T = T_I, \quad a = 0.$

При записи (2.2) полагалось, что при  $x > x_1$  глубина превращения конденсированной фазы и порозность близки к единице.

Рассмотрим вначале (2.2). Интегрируя второе уравнение (2.2) от  $x_1$  до  $\infty$ , получим:  $q_1 = Q_2 \int_{x_1}^{\infty} w_2 dx - u(1 + \Delta) c (T_I - T_1)$ . Поскольку при  $x < x_1$  вторая реакция практически не идет, то нижний предел в интеграле можно положить равным  $-\infty$ :  $\int_{x_1}^{\infty} w_2 dx \simeq \int_{-\infty}^{\infty} w_2 dx = u$  в соответствии с (1.21), и поэтому выражение для  $q_1$  принимает вид:

$$q_1 \simeq u [Q_2 - (1 + \Delta) c (T_I - T_1)]. \quad (2.3a)$$

Учитывая, что  $T_I$  выражается формулой (1.20), величину теплового потока при  $T = T_1$  можно представить и в следующем эквивалентном виде:

$$q_1 \simeq u [(1 + \Delta) c (T_1 - T_{II}) - Q_1]. \quad (2.3b)$$

Формула (2.3b) следует также и из первого интеграла (2.1) с учетом условия  $\eta \simeq 1$  при  $T = T_1$ . Проинтегрировав первое уравнение (2.2) с помощью граничного условия при  $x \rightarrow \infty$ , легко получить связь между концентрацией и температурой при  $x > x_1$ :

$$a = \frac{c (T_I - T)}{Q_2}. \quad (2.4)$$

Будем считать в соответствии с обычными представлениями теории горения [13, 14], что  $w_2$  заметно отлична от нуля лишь при температурах, близких к  $T_I$ . Тогда разбив область температур от  $T_1$  до  $T$  на

две — зону прогрева и зону реакции, учитывая условия  $\lambda \frac{dT}{dx} = q_1$  при  $T = T_1$ ,  $\frac{dT}{dx} = 0$  при  $T = T_r$  и соотношения (2.3) и (2.4), получаем

$$u^2 \simeq \frac{2\lambda n!}{c} \left[ \frac{cRT_r^2}{E_2 Q_2} \right]^{n+1} k_2 \exp(-E_2/RT_r). \quad (2.5)$$

Формула (2.5) аналогична формуле Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого для скорости горения газов.

Скорость  $u$ , определяемая (2.5), равна массовой скорости горения газа, имеющего кинетические параметры и тепловой эффект реакции (II), а температуру горения, соответствующую протеканию обеих реакций. В дальнейшем скорость горения из формулы (2.5) будем обозначать  $u_2(T_r)$ . Таким образом, в рассматриваемом режиме

$$u \simeq u_2(T_r), \quad (2.6)$$

т. е. не зависит (в рамках точности приближения Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого) от кинетических параметров первой реакции. Поэтому можно говорить, что ведущей является реакция в газовой фазе, а скорость разложения конденсированной фазы «управляется» тепловым потоком из газового пламени (так же, как и в модели горения нелетучих веществ [8]).

Режим стадийного горения с  $u \simeq u_2(T_r)$  может существовать не при любых значениях параметров, характеризующих исходную систему уравнений. Для определения области параметров, при которых этот режим существует, а также чтобы найти неизвестную температуру  $T_1$ , рассмотрим область  $x < x_1$ .

При  $\eta = 1$  система (2.1) не имеет решения (это легко заметить из первого уравнения). В [10] эта трудность обходилась тем, что вместо  $\eta = 1$  задавалось условие  $\eta = \eta_1$ ,  $1 - \eta_1 = \varepsilon \ll 1$ . Однако при этом  $\varepsilon$  остается существенным параметром теории [11] (нельзя чтобы  $\varepsilon \rightarrow 0$ ). Во избежание введения неопределенных параметров типа  $\varepsilon$  поступим следующим образом. Проинтегрируем второе уравнение (2.1) от  $-\infty$  до  $x_1$

$$\lambda \frac{dT}{dx} \Big|_{x=x_1} - u(1 + \Delta) c(T - T_H) + Q_1 \int_{T_H}^{T_1} \frac{w_1}{dT/dx} dT = 0.$$

Используя далее (2.3б) и первый интеграл (2.1)  $\lambda \frac{dT}{dx} = u(1 + \Delta) c(T - T_H) - Qu\eta$ , находим:

$$u^2 \simeq \lambda \int_{T_H}^{T_1} \frac{w_1(\eta, T)}{(1 + \Delta) c(T - T_H) - Q\eta} dT. \quad (2.7)$$

Для вычисления интеграла заменим в подынтегральном выражении глубину превращения  $\eta$  ее средним значением в зоне первой реакции, т. е. положим  $\eta \simeq 1/2$ . После этого упрощения легко провести асимптотическое интегрирование ( $E_1/RT_1 \gg 1$ ). В результате получим:

$$u^2 \simeq 2\lambda \frac{\pi_1}{1 + 2\Delta + \pi_1} \cdot \frac{RT_1^2}{E_1 [2(1 + \Delta) c(T_1 - T_H) - Q_1]} k_1 \exp(-E_1/RT_1), \quad (2.8)$$

где  $\pi_1 = \pi|_{T=T_1}$ .

Примененное здесь усреднение глубины превращения под знаком интеграла эквивалентно усреднению градиента температуры. Последнее было предложено в [22] в качестве способа нахождения скорости горения в к-фазе.

Подстановка  $u$  из (2.5) в (2.8) приводит к трансцендентному уравнению относительно  $T_1$ . Таким образом, в режиме стадийного горения с  $u = u_2(T_r)$  соотношения (2.5) и (2.8) дают возможность определить



температуру  $T_1$ , при которой можно считать первую реакцию практически завершённой. С помощью (2.3), подставляя туда  $u$  и  $T_1$  из (2.5) и (2.8), можно также определить тепловой поток  $q_1$ , вытекающий в зону первой реакции.

На рис. 1 в безразмерных переменных показана структура зоны горения в режиме с  $u \approx u_2(T_1)$ , полученная на основе численного решения исходной системы уравнений (метод численного интегрирования будет кратко описан в конце этого раздела). На кривой 1 крестиком отмечена температура  $T_1$ , рассчитанная по формулам (2.5) и (2.8). Как видно из рисунка, она соответствует области пространства, где глубина превращения конденсированной фазы  $\eta$  близка к единице и скорость тепловыделения за счет первой реакции мала.

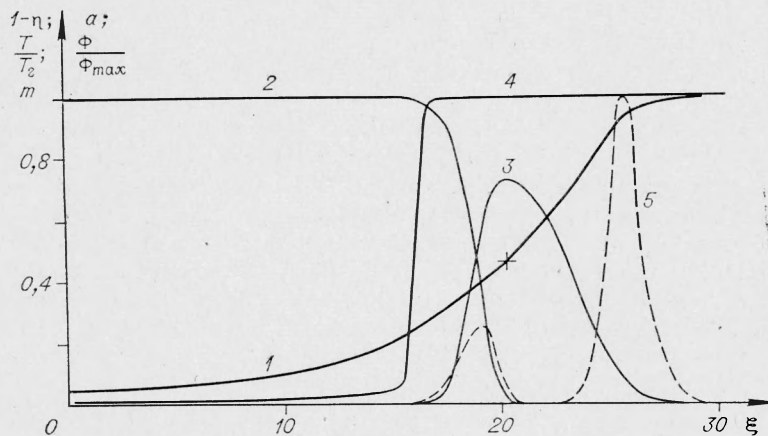


Рис. 1. Структура зоны горения в режиме  $u = u_2(T_1)$ ;  $m_n = \pi_n = 0,01$ ;  $\theta_0 = 19$ ;  $\beta = 0,05$ ;  $\sigma_E = 0,3$ ;  $\sigma_Q = 0,2$ ;  $\sigma_K = 0,99$ ;  $n = 1$ ;  $\omega = 0,24$ ;  $\omega_{11} = 1,23 \cdot 10^{-2}$ ;  $\omega_{12} = 16,1$ ;  $\omega_{22} = 0,27$ .

1 —  $T/T_1$ ; 2 —  $1-\eta$ ; 3 —  $a$ ; 4 —  $m$ ; 5 —  $\Phi/\Phi_{\max}$ .

При анализе режима стадийного горения с  $u \approx u_2(T_1)$  предполагалось, что выполнены следующие условия: 1) тепловой поток, вытекающий в зону первой реакции, пренебрежимо мал ( $q_1 > 0$ ); 2) при температуре  $T_2$ , которой практически заканчивается первая реакция, вторая реакция почти не идет (максимум скорости второй реакции находится вблизи  $T_1 > T_2$ , зоны тепловыделения от обеих реакций разделены). Нарушение любого из этих условий приводит к невозможности существования режима стадийного горения с  $u \approx u_2(T_1)$ .

Рассмотрим первое ограничение, накладываемое на величину теплового потока  $q_1$ . Из выражения (2.3б) видно, что при  $Q_1 < 0$  всегда  $q_1 > 0$ , т. е. если первая реакция идет с поглощением тепла, то это ограничение не имеет места. Однако если первая реакция идет с выделением тепла ( $Q_1 > 0$ ), то условие  $q_1 > 0$  выполняется в используемом приближении лишь в том случае, когда  $T_1 > T_{10}$ , где

$$T_{10} = T_n + \frac{Q_1}{c(1+\Delta)}. \quad (2.9)$$

Температура  $T_{10}$  является температурой горения, которая соответствует протеканию только первой реакции (предполагается, что  $E_1(T_{10} - T_n)/RT_{10}^2 \gg 1$ ).

Положим в (2.8)  $T_1 = T_{10}$  и определенную таким способом массовую скорость горения обозначим  $u_1(T_{10})$ . Тогда

$$u_1^2(T_{10}) = 2\lambda \frac{\pi_{10}}{1+2\Delta+\pi_{10}} \cdot \frac{RT_{10}^2}{E_1 Q_1} k_1 \exp(-E_1/RT_{10}), \quad (2.10)$$

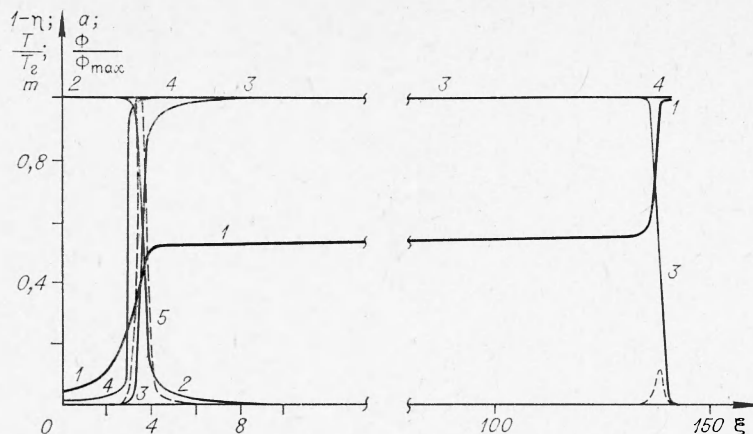


Рис. 2. Структура зоны горения в режиме  $u = u_1(T_{10})$ ;  $m_n = \pi_n = 0,01$ ;  $\theta_0 = 19$ ;  $\beta = 0,05$ ;  $\sigma_E = 0,3$ ;  $\sigma_Q = 0,5$ ;  $\sigma_K = 0,99$ ;  $n = 1$ ;  $\omega = 1,32$ ;  $\omega_{11} = 1,04$ ;  $\omega_{12} = 16,1$ ;  $\omega_{22} = 0,44$   
(Обозначения см. на рис. 1).

где  $\pi_{10}$  — значение  $\pi$  при  $T = T_{10}$ . Скорость  $u_1(T_{10})$  соответствует случаю одностадийного горения конденсированной фазы, находящейся в дисперсном состоянии (без учета газофазной реакции), а формула (2.10) аналогична формулам работ [15, 16], где этот случай рассматривался.

Сопоставляя (2.10) и (2.8) (с учетом того, что левая часть (2.8) есть  $u_2(T_r)$ , а правая монотонно возрастает с ростом  $T_1$ ), нетрудно заметить, что условие  $T_1 > T_{10}$  (и, следовательно,  $q_1 > 0$ ) может выполняться лишь тогда, когда

$$u_2(T_r) > u_1(T_{10}). \quad (2.11)$$

Если наоборот, то скорость стадийного горения

$$u \simeq u_1(T_{10}). \quad (2.12)$$

Действительно, в этом случае тепловой поток в зону реакции разложения к-фазы мал, и она перемещается со скоростью, которая определяется собственным тепловыделением этой фазы. Ведущей является реакция разложения конденсированной фазы, а газофазная реакция протекает в режиме самовоспламенения (индукционном режиме) [23, 24]. Структура зоны в режиме стадийного горения с  $u \simeq u_1(T_{10})$  показана на рис. 2. Здесь, как и в режиме с  $u \simeq u_2(T_r)$ , зоны обеих реакций разделены в пространстве, однако в режиме с  $u \simeq u_1(T_{10})$  между ними имеется область, где величина теплового потока очень мала (температурное плато).

Второе ограничение возможности существования режима стадийного горения с  $u \simeq u_2(T_r)$  связано с тем, что температура  $T_1$  должна быть меньше, чем температура в зоне интенсивного протекания газофазной реакции. Как известно [13, 14], реакционная зона приближенно занимает интервал от температуры, которая на несколько характеристических интервалов  $RT_r^2/E_2$  меньше, чем  $T_r$ , до температуры  $T_r$ . Более точно ширину зоны химической реакции определять нецелесообразно ввиду условности этого понятия. Ясно лишь, что с ростом порядка реакции ширина области, где реакция протекает с заметной скоростью, увеличивается. По мере увеличения  $T_1$  все менее удовлетворительным становится предположение о существовании разделенных в пространстве зон тепловыделения. В пределе обе зоны сливаются в одну. (Например, когда газофазная реакция протекает с очень большой скоростью и можно считать, что реакция разложения к-фазы идет сразу же до газового продукта  $A_3$ .)

Оценку параметров для такой ситуации можно получить, если ввести следующую массовую скорость горения:

$$u_1^2(T_r) \approx 2\lambda \frac{\pi_r}{1+2\Delta+\pi_r} \cdot \frac{RT_r^2}{E_1(Q_1+Q_2)} \cdot k_1 \exp(-E_1/RT_r). \quad (2.13)$$

Здесь  $u_1(T_r)$  — возможная скорость, если бы протекала только первая реакция, но с тепловым эффектом  $Q_1+Q_2$  ( $\pi_r = \pi/T_r$ ). Если выполняется неравенство

$$u_2(T_r) > u_1(T_r), \quad (2.14)$$

то, сравнивая формулы (2.13) и (2.8) (с учетом, что в (2.8) входит  $u_2(T_r)$ ), легко заметить, что при этом температура  $T_1 > T_r$ , т. е. существование разделенных в пространстве зон тепловыделения невозможно, зоны реакций слиты; скорость стадийного горения

$$u \approx u_1(T_r), \quad (2.15)$$

т. е. ведущей является реакция разложения к-фазы. Условие (2.14) может выполняться как при  $a_1 > 0$ , так и при  $Q_1 < 0$ , и, следовательно, режим с  $u \approx u_1(T_r)$  возможен в обоих случаях (в отличие от режима с  $u \approx u_1(T_{10})$ , который возможен только при  $Q_1 > 0$ ).

Структура зоны в режиме горения с  $u \approx u_1(T_r)$ , показанная на рис. 3, подобна полученной в [15, 16] для одностадийного горения к-фазы в дисперсном состоянии.

Области существования различных режимов стадийного горения, определяемые неравенствами (2.11) и (2.14), можно для случая  $Q_1 > 0$  обобщить (с учетом, что всегда  $u_1(T_r) > u_1(T_{10})$ ) и представить в виде следующих неравенств:

$$\begin{aligned} u_1(T_r) &> u_2(T_r) > u_1(T_{10}), \\ u_1(T_r) &> u_1(T_{10}) > u_2(T_r), \\ u_2(T_r) &> u_1(T_r) > u_1(T_{10}). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Другие неравенства между одностадийными скоростями  $u_2(T_r)$ ,  $u_1(T_{10})$  и  $u_1(T_r)$  невозможны. Пусть параметры, характеризующие систему, таковы, что выполняется одно из неравенств (2.16). Это означает, что скорость горения близка к той из одностадийных скоростей, которая в

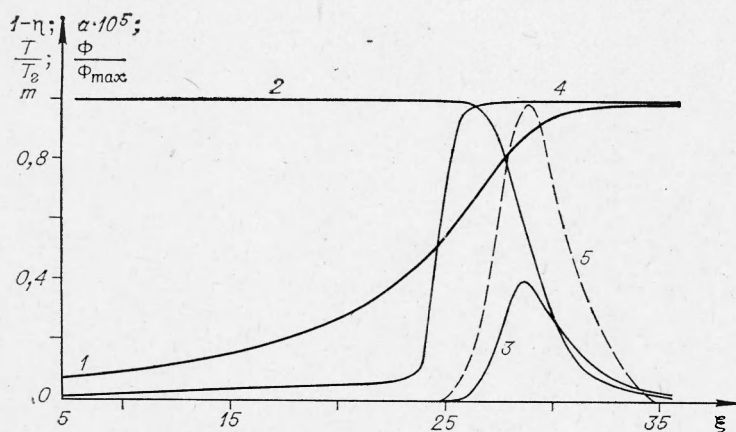


Рис. 3. Структура зоны горения в режиме  $u \approx u_1(T_r)$ ;  $m_H = \pi_H = 0,01$ ;  $\theta_0 = 19$ ;  $\beta = 0,05$ ;  $\sigma_E = 0,7$ ;  $\sigma_Q = 0,2$ ;  $\sigma_R = 0,99$ ;  $n = 1$ ;  $\omega = 0,17$ ;  $\omega_{11} = 0,45 \cdot 10^{-10}$ ;  $\omega_{12} = 0,18$ ;  $\omega_{22} = 34,3$ .  
(Обозначения см. на рис. 1.)

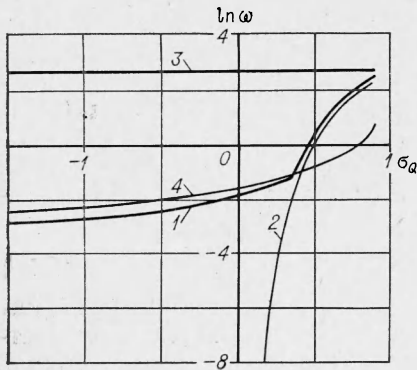


Рис. 4. Зависимость  $\omega(\sigma_Q)$ ;  $m_n = \pi_n = 0,01$ ;  $\theta_0 = 19$ ;  $\beta = 0,05$ ;  $\sigma_E = 0,3$ ;  $\sigma_K = 0,99$ ;  $n = 1$ .  
1 —  $\omega$ ; 2 —  $\omega_{11}$ ; 3 —  $\omega_{12}$ ; 4 —  $\omega_{22}$ .

Проведенный приближенный анализ возможных режимов стадийного горения хорошо подтверждается результатами численного интегрирования исходной системы уравнений (1.10), (1.17), (1.19). Это иллюстрируют рис. 4 и 5. Из рисунков, где безразмерные скорости, соответствующие одностадийным скоростям  $u_2(T_r)$ ,  $u_1(T_{10})$  и  $u_1(T_r)$ , обозначены  $\omega_{22}$ ,  $\omega_{11}$  и  $\omega_{12}$  соответственно, видно, что описанный выше способ нахождения скорости стадийного горения по одностадийным скоростям с помощью (2.16) и (2.17) дает удовлетворительные результаты. Область значений параметров, где происходит переход от одного режима к другому, сравнительно узка, и поэтому условия перехода приближенно соответствуют выполнению равенств

$$u_2(T_r) \approx u_1(T_{10}); \quad u_2(T_r) \approx u_1(T_r). \quad (2.18)$$

Отметим основные особенности численного интегрирования системы (1.22). Использовалась переменная  $y = [\theta - (1 - \beta\theta_0)] / \beta\theta_0$  и решались возникающие при этом уравнения первого порядка относительно  $a(y)$ ,  $\eta(y)$  и

$$b(y) = -[(1 + \Delta)^{-1} (d\theta/d\xi) - \omega(\theta - 1 - \beta\theta_0)] / \omega\beta\theta_0$$

с условиями  $\eta(0) = 0$ ,  $b(0) = 0$ ,  $a(1) = 0$ . Условие  $b(1) = 1$  позволяет определить искомую скорость  $\omega$ , а другие условия ( $\eta(1) = 1$ ,  $a(0) = 0$ ) выполняются автоматически. Был реализован итерационный процесс: при заданном профиле  $a(y)$  находятся  $\omega$  и функции  $\eta(y)$  и  $b(y)$ ,  $b(1) = 1$ ; после этого находится новая функция  $a(y)$  и весь процесс повторяется. При этом возникали трудности с выполнением условия  $b(1) = 1$ , так как в режимах с температурным плато (режим с  $u \approx u_1(T_{10})$ )  $b(y)$  при  $y \rightarrow 1$  имеет, как правило, характер узкого пограничного слоя. Поэтому условие  $b(1) = 1$  было заменено равносильным, но лучше реализуемым при численном интегрировании требованием выбора минимального  $\omega$ , при котором выполнимо неравенство  $y - b(y) > 0$  при  $0 < y < 1$ . Это позволило пренебречь пограничным слоем, что не сказалось на интегральных характеристиках

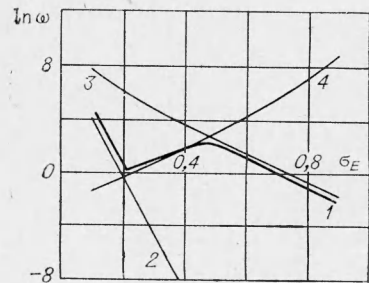


Рис. 5. Зависимость  $\omega(\sigma_E)$ ;  $m_n = \pi_n = 0,01$ ;  $\theta_0 = 19$ ;  $\beta = 0,05$ ;  $\sigma_Q = 0,2$ ;  $\sigma_K = 0,99$ ;  $n = 1$ .  
(Обозначения см. на рис. 4.)

тиках, таких как  $\omega$ , но могло привести к значительным неточностям при восстановлении исходной независимой переменной  $\xi$ .

Трудности встретились также при вычислении функции  $a(y)$  из уравнения первого порядка. В режиме с малым  $a(y)$  (когда  $u \approx u_2(T_r)$ ) происходит потеря точности, поэтому для счета было использовано исходное уравнение второго порядка ( $a(0) = a(1) = 0$ ), которое при известных  $\eta(y)$  и  $b(y)$  решается методом прогонки.

### 3. Зависимость скорости горения от внешних параметров

Скорости  $u_2(T_r)$ ,  $u_1(T_{10})$  и  $u_1(T_r)$  (см. формулы (2.5), (2.10) и (2.14)), к которым близка скорость стадийного горения, в различных режимах по-разному зависят от давления, начальной температуры и начальной плотности образца. Поэтому при их изменении неравенства (2.16) и (2.17) между скоростями одностадийного горения, определяющими режим горения, могут измениться — произойдет переход одного режима в другой. Поскольку переходящая область параметров сравнительно узка, то кривая зависимости скорости горения от соответствующего внешнего параметра в этой области должна иметь характерный излом (особенно в логарифмических координатах).

На рис. 6 схематически показана зависимость скорости горения от давления при двух значениях начальной температуры  $T_n$ . Если обе реакции экзотермические, то при малых давлениях скорость стадийного горения  $u \approx u_1(T_{10})$ , т. е. ведущей является реакция разложения к-фазы, и, согласно (2.10), показатель скорости горения по давлению  $v = \frac{d \ln u}{d \ln p} \approx \frac{1}{2}$ . При повышении давления горение переходит в режим с  $u \approx u_2(T_r)$ , ведущей становится газофазная реакция, и, согласно (2.5),  $v \approx 1$  (полагаем, что газофазная реакция бимолекулярна, т. е.  $k_2$  пропорционально  $p^2$ ).

При дальнейшем увеличении давления происходит переход в режим  $u \approx u_1(T_r)$ , ведущей снова становится реакция разложения к-фазы, и, согласно (2.14),  $v \approx 1/2$ .

Таким образом, при увеличении давления возможны как переход, приводящий к росту  $v(u_1(T_{10}) \rightarrow u_2(T_r))$ , так и переход, приводящий к уменьшению  $v(u_2(T_r) \rightarrow u_1(T_{10}))$ . Если реакция разложения к-фазы эндотермична, то при повышении давления возможен лишь переход  $u_2(T_r) \rightarrow u_1(T_r)$  приводящий к уменьшению  $v$  (область I на рисунке отсутствует). Если газофазная реакция мономолекулярна ( $k_2 \sim p$ ), то скорость горения при всех режимах пропорциональна  $\sqrt{p}$  и смены режимов с изменением давления не происходит.

Температурные коэффициенты скорости горения  $\alpha = \frac{d \ln u}{dT_n}$  в режимах  $u \approx u_1(T_{10})$ ,  $u \approx u_2(T_r)$ ,  $u \approx u_1(T_r)$  приблизительно равны  $E_1/2RT_{10}^2$ ;  $E_2/2RT_r^2$ ;  $E_1/2RT_r^2$  соответственно. Поскольку энергии активации реакций обычно мало различаются между собой, то переход  $u_1(T_{10}) \rightarrow u_2(T_r)$  сопровождается уменьшением температурного коэффициента. Переход  $u_2(T_r) \rightarrow u_1(T_r)$  может сопровождаться как падением, так и ростом температурного коэффициента в зависимости от отношения энергий акти-

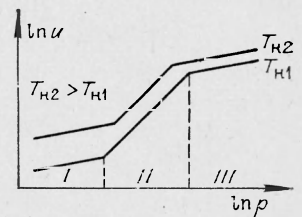


Рис. 6. Зависимость  $u(p)$  при разных  $T_n$  и  $m_n = 0$ .



ваии обеих реакций (при  $E_2 > E_1$  температурный коэффициент уменьшается, при  $E_2 < E_1$  — растет).

Давление, при котором происходит переход из одного режима в другой, изменяется при изменении начальной температуры. Обозначим через  $p_{ij}$  давление, соответствующее переходу из  $i$ -го режима в  $j$ -й;  $i, j = 1, 2, 3$ . Из условий равенства одностадийных скоростей в области перехода (2.18) можно определить, как меняется  $p_{ij}$  при изменении  $T_n$ . Дифференцируя (2.18), найдем

$$\frac{\Delta p_{ij}}{\Delta T_n} = \frac{\alpha_j - \alpha_i}{v_i - v_j} p_{ij}. \quad (3.1)$$

Здесь  $\Delta p_{ij}$  — величина изменения давления, при котором происходит переход из  $i$ -го режима в  $j$ -й, при изменении начальной температуры на  $\Delta T_n$ ;  $\alpha_i, v_i$  и  $\alpha_j, v_j$  — температурные коэффициенты и показатели по давлению в  $i$ -м и  $j$ -м режиме соответственно. При переходе  $u_1(T_{10}) \rightarrow u_2(T_r)$ :  $\alpha_i > \alpha_j, v_i < v_j$  и  $\Delta p_{ij}/\Delta T_n > 0$ , т. е. по мере увеличения начальной температуры образца давление, при котором происходит этот переход, увеличивается. При переходе  $u_2(T_r) \rightarrow u_1(T_r)$ :  $\alpha_i > \alpha_j, v_i > v_j$ .

$\frac{\Delta p_{ij}}{\Delta T_n} < 0$ , если  $E_2 > E_1$  и  $\alpha_i < \alpha_j, v_i > v_j$ ;  $\frac{\Delta p_{ij}}{\Delta T_n} > 0$ , если  $E_2 < E_1$ , т. е. по мере увеличения  $T_n$  давление  $p_{ij}$  может как уменьшаться ( $E_2 > E_1$ ), так и увеличиваться ( $E_1 > E_2$ ) (рис. 6 выполнен для случая  $E_2 > E_1$ ).

Рассмотрим зависимость скорости горения от начальной плотности образца. Она обусловлена в основном зависимостью от начальной плотности температур  $T_{10}$  и  $T_r$ , содержащихся в экспоненте в формулах для скоростей горения. Согласно (1.20), (2.9) и (1.6),

$$T_{10} = T_n + Q_1/[c(1 + \Delta)]; \quad T_r = T_n + (Q_1 + Q_2)/[c(1 + \Delta)], \quad (3.2)$$

$$\Delta = \frac{m_n}{1 - m_n} \cdot \frac{\rho_{rH}}{\rho_k} = \frac{\rho_{rH}}{\rho_k} \cdot \frac{\rho_k - \rho_n}{\rho_n}.$$

Здесь  $\rho_n$  — начальная плотность образца, в общем случае отличная от плотности  $k$ -фазы  $\rho_k$ ;  $\rho_n = \rho_k(1 - m_n)$ . По-прежнему предполагается, что давление в порах равно внешнему, т. е. промежуток времени от момента помещения образца под давление инертного газа до начала горения достаточен, чтобы давление в порах образца успело выравняться.

Зависимость скорости горения в различных режимах от начальной плотности и давления определяется формулами (2.5), (2.10 и (2.14). При изменении  $\rho_n$  в не очень широком диапазоне значений она может быть представлена для бимолекулярной газофазной реакции в виде:

$$\begin{aligned} u_2(T_r) &= \text{const}_1 \sqrt{\pi_n} \exp \left[ -\frac{E_2(T_r - T_n)}{2RT_r^2} \Delta \right], \\ u_1(T_{10}) &= \text{const}_2 \sqrt{\pi_n} \exp \left[ -\frac{E_1(T_{10} - T_n)}{2RT_{10}^2} \Delta \right], \\ u_1(T_r) &= \text{const}_3 \sqrt{\pi_n} \exp \left[ -\frac{E_1(T_r - T_n)}{2RT_r^2} \Delta \right]. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Согласно (3.2) и (3.3), скорость горения тем сильнее зависит от начальной плотности, чем больше давление в системе ( $\Delta$  растет с ростом  $m_n$  и  $p$ ), т. е. при повышенных давлениях зависимость скорости горения от начальной плотности становится более заметной.

Если не предполагать, что начальная плотность образца очень близка к плотности к-фазы ( $m_n=0, \Delta=0$ ), то зависимость скорости горения от давления оказывается более сложной, так как, согласно (3.2), при изменении давления изменяются также и температуры  $T_{10}$  и  $T_r$ . Показатель скорости по давлению  $\nu$  с учетом зависимости  $T_{10}$  и  $T_r$  от давления можно найти для различных режимов из формул (2.5), (2.10), (2.14) и (3.2):  $\nu = \frac{n_1}{2} - \frac{E_2(T_r - T_n)}{2RT_r^2} \cdot \frac{\Delta}{1 + \Delta}$  — для режима  $u \simeq u_2(T_r)$

( $n_1$  — порядок газофазной реакции по давлению;  $n_1=2$  для бимолекулярной реакции);  $\nu = \frac{1}{2} - \frac{E_1(T_{10} - T_n)}{2RT_{10}^2} \cdot \frac{\Delta}{1 + \Delta}$  — для режима  $u \simeq u(T_{10})$ ;  $\nu = \frac{1}{2} - \frac{E_1(T_r - T_n)}{2RT_r^2} \cdot \frac{\Delta}{\Delta + 1}$  — для режима  $u \simeq u_1(T_r)$ . Показатель  $\nu$

меньше, чем при  $\Delta=0$ , и во всех режимах уменьшается с ростом давления; он может стать отрицательным, если начальная пористость и давление в системе очень велики. Например, в режиме  $u \simeq u_1(T_{10})$  при  $E_1 = 50$  ккал/моль,  $T_{10} = 1000^\circ \text{K}$ ,  $T_n = 300^\circ \text{K}$ ,  $\mu = 30$  г/моль;  $\rho_k = 2$  г/см,  $p = 150$  атм пористость, при которой  $\nu < 0$ , больше чем 0,4. Следует отметить, что при очень большой пористости стационарное одномерное горение может оказаться невозможным вследствие возникновения «возмущенного горения» [25], и сделанные здесь выводы будут неприменимыми.

Поправки к температурному коэффициенту скорости горения, учитывающие влияние начальной пористости, невелики. Остается применимой также и формула (3.1), определяющая смещение давления перехода между режимами при изменении начальной температуры (если в нее подставить значения  $\nu_i$  и  $\nu_j$ , учитывающие влияние начальной пористости).

**Горение нитроклетчатки при повышенных давлениях.** По современным представлениям нитроклетчатка — нелетучее конденсированное вещество, при горении которого проходят реакции в неподвижном слое к-фазы, в диспергированных частицах и бимолекулярные реакции в газовой фазе. Сами газофазные реакции, по-видимому, протекают также стадийно. Последняя из газовых стадий (факел пламени) при средних давлениях протекает в режиме самовоспламенения, и ее влияние на процесс горения можно не учитывать [26]. Роль реакции в неподвижном слое к-фазы также, вероятно, мала, так как нитроклетчатка при горении плавится и легко диспергирует [1, 2]. Таким образом, остаются две стадии, влияющие на скорость горения — реакция в к-фазе, находящейся в дисперсном состоянии, и реакция в газовой фазе без учета тепловыделения в факеле пламени.

Экспериментальные результаты по зависимости скорости горения нитроклетчатки плотностью 1,5—1,55 г/см<sup>3</sup> от давления были получены в диапазоне давлений инертного газа 5÷60 ат при начальных температурах предварительно просушенных образцов 70, 18, —30° С (рис. 7). Температуры задавались термостатируемой жидкостью, проходящей через термоблок с образцом, помещенным в бомбу постоянного давле-

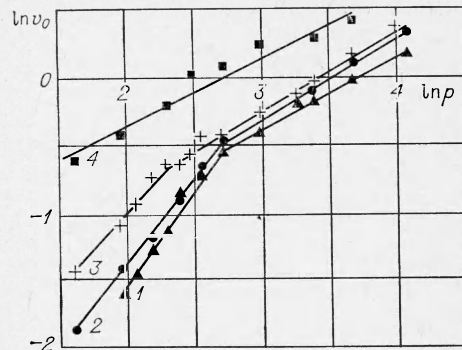


Рис. 7. Зависимость скорости горения (см/с) от давления (ат) для нитроклетчатки ( $d=12$  мм,  $\rho_n=1,5$  г/см<sup>3</sup>). 1 — увлажненная нитроклетчатка; 2 —  $T_n = -30^\circ \text{C}$ ; 3 —  $T_n = 18^\circ \text{C}$ ; 4 —  $T_n = 70^\circ \text{C}$ .

ния. Серия опытов сделана при комнатной температуре с образцами из увлажненной нитроклетчатки (1—3% влаги), что соответствовало  $T_n < 18^\circ\text{C}$ . Скорость горения замерялась по фоторегистрации свечения пламени. Чтобы устранить возможное влияние теплопотерь на закон горения, выбирался такой диаметр образца (12 мм), при котором скорость горения уже не зависит от его размера. Согласно рассмотренной модели горения, при увеличении давления следовало ожидать перехода ведущей стадии из газовой в конденсированную с изменением показателя  $\nu$  в законе горения от 1 до 0,5 (второй излом на рис. 6).

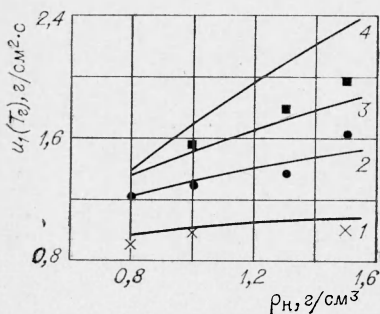


Рис. 8. Зависимость скорости горения от плотности для нитроклетчатки при давлении (ат): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 50.

Опыты показали, что при давлениях до 10 ат  $\nu=1$  (при комнатной температуре), а в области повышенных давлений  $\nu=0,5$ . Поэтому можно предполагать, что в области повышенных давлений горение определяется кинетикой к-фазы и суммарным тепловым эффектом конденсированной и газовой фаз (режим  $u_1(T_r)$ ), а в области пониженных давлений тем же тепловым эффектом и кинетикой газовых реакций (режим  $u_2(T_r)$ ). Из полученных данных видно, что с увеличением начальной температуры давление, при котором происходит смена режима, уменьшается и для температуры  $70^\circ\text{C}$  находится вне исследованного диапазона (близко к атмосферному давлению или меньше). Аналогичная тенденция смещения границы между режимами, определяемой по излому температурного коэффициента при разных давлениях, наблюдалась П. Ф. Похилом, О. И. Нефедовой и А. Д. Марголиным [6].

Согласно [3], при температурах выше комнатной температурный коэффициент скорости горения нитроклетчатки, так же как и порохов на ее основе, с ростом давления уменьшается до некоторой постоянной величины. На рис. 7 величина температурного коэффициента в области  $18\text{—}70^\circ\text{C}$  определяется разностью значений скоростей, взятых при постоянном давлении из кривых 2 и 3. Как видно из рисунка, температурный коэффициент в некотором диапазоне пониженных давлений может определяться по скоростям, находящимся в разных режимах и в связи с этим уменьшаться при увеличении давления. В диапазоне более высоких давлений (после излома) температурный коэффициент определяется по скоростям, находящимся в одном режиме, и поэтому имеет постоянное значение. Температура ведущей стадии горения, рассчитанная из этого постоянного температурного коэффициента ( $\alpha = 7,5 \cdot 10^{-3}$  1/град) и энергии активации химической реакции в этой стадии ( $E_1 = 47$  ккал/моль — энергия активации термического разложения нитроклетчатки [27]),  $T_r = \sqrt{E_1/2\alpha R} = 1260^\circ\text{K}$ . Такое значение температуры характерно для предпламенной (темной) зоны.

Был проведен также расчет характера зависимости скорости горения в режиме  $u \approx u_1(T_r)$  от начальной плотности образца нитроклетчатки по формуле (3.3) при повышенных давлениях. При расчете использовались следующие исходные данные:  $\rho_n = 1,65$  г/см<sup>3</sup>,  $\pi_n = 10^{-2}$  (при  $p = 10$  ат),  $E_1 = 47$  ккал/моль,  $T_n = 300^\circ\text{K}$ ,  $(Q_1 + Q_2)/c = 1000^\circ\text{K}$ ,  $\rho_n$  — от 0,8 до 1,55 г/см<sup>3</sup>.

Результаты расчета скорости горения ( $\text{const}_3$  в (3.3) была выбрана равной 11 г/см<sup>2</sup>·с) приводятся на рис. 8. Для сравнения на рисунок нанесены экспериментальные данные, полученные в работе [28] для 10, 20 и 30 ат. Из рисунка видно, что расчет вполне удовлетворительно описывает характер зависимости массовой скорости горения от плотно-

сти — тенденцию ускорения роста зависимости с увеличением давления. Аналогичная зависимость  $u(\rho_H)$  наблюдается для поливинилнитри-ла [29], который по ряду признаков горит в режиме  $u_1(T_T)$  (отсутствует неподвижный реакционный слой к-фазы, скорость горения пропорцио-нальна  $p^{0,5}$  и определяется кинетикой к-фазы).

Поступила в редакцию  
25/IX 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил. Физика взрыва, № 2. М., Изд-во АН СССР, 1953.
2. П. Ф. Похил, М. М. Белов. Физика взрыва, № 5. М., Изд-во АН СССР, 1956.
3. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
4. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
5. А. Г. Гейдон, Х. Г. Вольфгард. Пламя, его структура, излучение и температура. М., Metallurgizdat, 1959.
6. П. Ф. Похил, И. О. Нефедова, А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1962, 145, 860.
7. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев. ФГВ, 1968, 4, 4, 591.
8. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
9. O. K. Rice, R. Ginell. J. Phys. Coll. Chem., 1950, 54, 885.
10. R. G., Parr, V. L. Grawford. J. Phys. Coll. Chem., 1950, 54, 929.
11. Гекклер. Сб. «Жидкие и твердые ракетные топлива». М., ИЛ, 1959, стр. 331.
12. В. Н. Вильюнов. Докл. АН СССР, 1961, 136, 136.
13. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 1, 100.
14. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 1, 27.
15. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 412.
16. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 1, 48.
17. В. И. Лисицын, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1971, 7, 1.
18. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1971, 201, 1, 144.
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред. М., ГИТТЛ, 1954.
20. А. Э. Шейдеггер. Физика течения жидкостей через пористые среды. М., Гостоп-техиздат, 1960.
21. А. К. Филоненко, Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Второй Всесоюзный сим-позиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черногородка, 1969.
22. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1965, 3, 43.
23. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, 4, 27.
24. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 143.
25. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1960.
26. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 3, 560.
27. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов и др. Кинетика и катализ, 1962, 3, 1, 42.
28. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 8, 1509.
29. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 1, 48.

УДК 541.124

### ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ НА ЕГО ОСНОВЕ

А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг, Е. П. Гончаров  
(Москва)

Макрокинетика высокотемпературного разложения перхлората ам-мония (ПХА) представляет большой интерес для правильного понима-ния механизма зажигания и горения как самого ПХА, так и гетероген-