

не при нулевом потоке на стенке (условие Я. Б. Зельдовича [12]), а при температуре газа, превышающей температуру поджигающей поверхности ($\Theta'_0 > 0$). В случае одинакового по направлению воздействия параметров M и P воспламенение происходит при более высоких значениях Θ'_0 , чем в противоположном случае (см. рис. 4, 5). Это обусловлено упомянутой выше локализацией воспламенения в области максимального диссипативного нагрева. Как видно из рис. 4, увеличение скорости потока вследствие подогрева газа приводит к его воспламенению (точки В). Уменьшение скорости уже горящего газа ведет к охлаждению и затем потуханию (точки П). Диссипативный нагрев при $P = \pm 4$ достаточно велик, поэтому осуществить потухание только уменьшением скорости внешнего потока невозможно (см. рис. 5, 1, 3). В изобарическом потоке (см. рис. 5, 2) потухание может быть достигнуто уменьшением числа Маха.

На рис. 6 нанесена найденная по методу Л. А. Вулиса (равенство (7)) кривая, выделяющая область гистерезисного горения. Результаты численного счета, нанесенные в виде точек, лежат в основном внутри критической области, т. е. приближенное решение качественно соответствует точному.

Таким образом, численное решение задачи о сверхзвуковом течении Куэтта реагирующего газа подтвердило предсказанную на основе нульмерной схемы возможность существования неоднозначных стационарных состояний. Показано, что увеличение скорости потока до значений, превышающих скорость звука, приводит к воспламенению реагирующего газа, а уменьшение ее — к потуханию. При дозвуковом течении Куэтта поле скорости не влияет на горение.

Казахский государственный
университет,
Алма-Ата

Поступила в редакцию
1/IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
- Л. А. Вулис. Тепловой режим горения. М.—Л., Госэнергоиздат, 1954.
- R. B. Root, R. A. Schmitz. AFCHE J., 1969, 15, 5, 670.
- J. Votruba, V. Hlaváček. Chemiky Prumyslu, 1973, 11, 541.
- V. Hlaváček, H. Hofmann. Chem. Eng. Sci., 1970, 25, 186.
- H. W. Smith, R. A. Schmitz, R. G. Ladd. Comb. Sci. nad Tecr., 1974, 4, 718.
- Takeo Saito. Int. J. Heat Mass Transfer, 1974, 17, 9, 1063.
- Л. Ю. Артих, Л. А. Вулис, В. П. Кашкаров. ИЖФ, 1961, 4, 3.
- Д. Альтман, Г. Вейз.—В сб.: Проблемы движения головной части ракет дальнего действия. М., ИЛ, 1959.
- Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.
- Г. Шлихтинг. Теория пограничного слоя. М., «Наука», 1969.
- Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1939, 9, 12.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ЭТИЛЕНО-КИСЛОРОДНОГО ПЛАМЕНИ

В. Я. Басевич, С. М. Когарко, В. С. Посвянский

Возможный путь выяснения механизма горения углеводородов и, в частности, этилена—количественное сопоставление экспериментальных данных по составу продуктов в ходе реакции с теоретическими, соот-

ветствующими вероятному химическому механизму окисления. Наиболее полные экспериментальные данные такого рода дает применение масс-спектрометрического метода анализа продуктов горения плоского пламени [1]. В [2, 3] было показано, что плоское пламя может быть наиболее просто описано как одномерное распространение волны горения со ступенчатым подъемом температуры (в зоне нагрева до некоторой точки температура равна начальной, затем становится равной температуре горения).

Эксперименты показывают, что при окислении этилена атомами кислорода [1, 4, 5] рвется связь $C=C$ и образуются продукты, характерные для горения более простого углеводорода — метана. Реакции этих продуктов фигурировали в разных механизмах окисления метана и, в частности, рассмотрены в [2, 6]. Это позволяет построить теоретическую схему окисления для этилено-кислородного пламени в бедной по составу смеси, базирующуюся на общих представлениях о горении углеводородов и достаточно полную для того, чтобы описать выход всех основных продуктов реакции. Проверка такой схемы в условиях распространения пламени, ее сопоставление с экспериментом — цель данной работы. Кроме того, в работе на примере простой кинетики проведено сравнение двух методов расчета пламени: со ступенчатым и с плавным изменением температуры по зоне горения, получаемым из решения уравнения теплового баланса.

Метод расчета кинетики реакций при распространении пламени со ступенчатым подъемом температуры предполагает, что при $x < 0$ $T = T_0$, а при $x \geq 0$ $T = T_r$, где T_0 и T_r — температуры начальная и горения. Решается система уравнений баланса веществ

$$D_i \cdot d^2 n_i / dx^2 - u \cdot dn_i / dx + \Sigma w_i = 0 \quad (1)$$

(D_i — коэффициент диффузии; u — заданная скорость распространения пламени; Σw_i — сумма скоростей реакций, в которых вещество i появляется и расходуется) с граничными условиями

$$\left| n_i - \frac{D_i}{u} \cdot \frac{dn_i}{dx} \right|_{x=0} = n_{i0}, \quad \left. \frac{dn_i}{dx} \right|_{x=l} = 0,$$

соответствующими предположению, что в смеси, поступающей из $-\infty$ с параметрами u и n_{i0} , до точки $x=0$ не происходит реакции, а в продуктах, уходящих на $+\infty$ при $x>l$, $\Sigma w_i = 0$.

Используя коэффициенты диффузии (D_{0i}) при нормальных условиях ($p_0 = 1,01 \cdot 10^5$ Па, $T_0 = 293$ К), коэффициенты диффузии для условий зоны горения определялись из зависимости

$$D_i = D_{0i} (p_0 / p) (T / T_0)^{1.75},$$

где p и T — соответственно давление и температура в зоне горения. При нормальной скорости распространения пламени u_0 в зоне реакции скорость

$$u = u_0 T / T_0.$$

Описание плоского пламени как одномерного распространения волны горения со ступенчатым подъемом температуры наиболее простое. Чтобы получить оценку вводимой при этом погрешности по сравнению с точным расчетом, учитывающим изменение температуры по зоне реакции, предварительно по предлагаемой методике были вычислены кинетические кривые для зоны реакции водородно-воздушного пламени в условиях проведенных ранее расчетов неизотермического пламени [7] (7 частич., 18 элементарных реакций, константы скорости реакций по

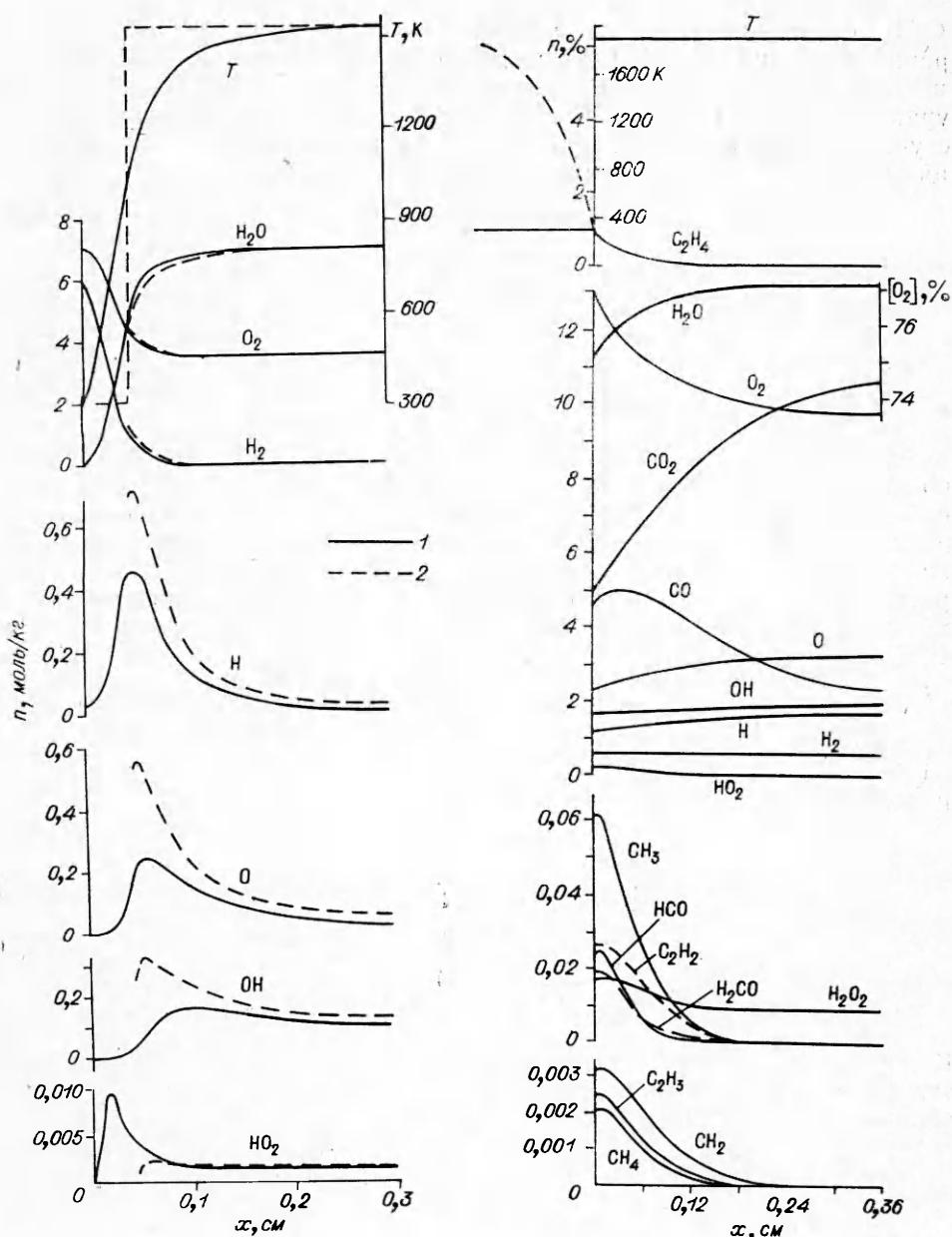


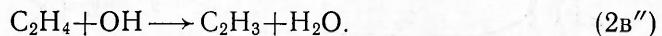
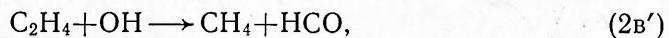
Рис. 1. Сравнение кинетических кривых для водородно-воздушного пламени 17,3% $\text{H}_2 + 17,3\% \text{O}_2 + 65,4\% \text{N}_2$, $p = 1$ атм, $u_0 = 48$ см/с.
1 — по [7]; 2 — по (1).

Рис. 2. Кинетические кривые этилено-кислородного пламени.

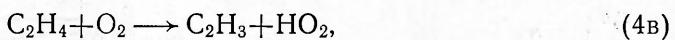
варианту 2). На рис. 1 сопоставлены кинетические кривые для случаев расчета с плавным (1) и ступенчатым (2) подъемом температуры. Различие в кинетических кривых умеренное и вполне допустимое. Поэтому при расчетах пламени со сложной кинетикой (как в случае углеводородов) упрощение, вносимое предположением о ступенчатом изменении температуры, представляется достаточно оправданным.

Рассмотрим механизм горения этилена применительно к бедным смесям. Наиболее вероятные первичные акты реакции — взаимодействие C_2H_4 с атомами О и гидроксидом OH. По-видимому, путь реакции

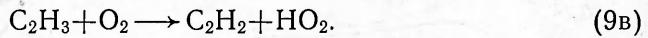
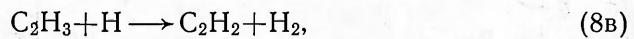
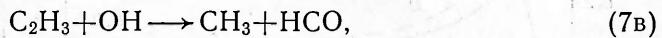
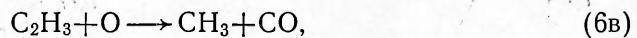
C_2H_4 с атомами О является главным, так как в бедных смесях концентрация атомарного кислорода обычно оказывается наибольшей. Согласно исследованиям [1, 4, 5], реакция C_2H_4 с атомами О происходит по уравнению $C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + HCO$ (табл. 1). Менее важные реакции с участием C_2H_4 изучены недостаточно. При анализе протекания реакции C_2H_4 с OH были выбраны три возможных пути:



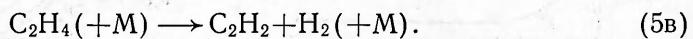
Как показывают данные анализа [1], при горении этилена наблюдается образование ацетилена C_2H_2 и радикала винила C_2H_3 . Поскольку, как отмечалось, главный путь превращения C_2H_4 в бедных смесях, по-видимому, сразу приводит к разрыву $C=C$ связи, образование C_2H_2 и C_2H_3 является побочным путем превращения этилена. Поэтому без риска исказить общую картину окисления C_2H_4 была сделана попытка описать в общем довольно малоизученную кинетику их образования и расходования. Для количественной проверки были выбраны возможные пути реакции, предлагавшиеся ранее разными авторами. Образование C_2H_3 (кроме $(2b'')$):



расходование:



К двум последним реакциям, представляющим путь образования ацетилена, необходимо добавить возможную прямую реакцию распада этилена с образованием C_2H_2



Только для трех из перечисленных выше процессов (1в), (2в — в''), (5в) определены аррениусовские параметры констант скоростей реакций — энергии активации E и предэкспонента A , отличающиеся между собой. Грубые оценочные значения для бимолекулярных реакций могут быть выбраны следующим образом: предэкспонент принят равным $10^{-11} \text{ см}^3/(\text{молек}\cdot\text{с})$ (что верно для большого числа обменных спино-взаимодействий), а энергия активации вычислена по формуле Семенова [8]: для экзотермических реакций $E = 48 - 0,25h$ при $h \leq 192$, при $h > 192 E = 0$; для эндотермических реакций $E = 48 - 0,75h$ (h — тепловой эффект реакции в кДж/моль). Многочисленные определения константы скорости (1в) удовлетворительно группируются около значений, вычисленных по полученным таким образом величинам A и E (табл. 1). Значения A и E для реакции (2в — в'') взяты по [9], а для реакции (5в) по [10]. В перечисленных выше реакциях образуются C_2H_2 , CH_4 , CH_3 , H_2CO , HCO , CO , H_2 , HO_2 и H_2O . Элементарные акты превращения для C_2H_2 рассматривались в [3], а для остальных — в [2] и бо-

Таблица 1
Механизм окисления этилена

Номер реакции	Процесс	A , см ³ /(молек·с)	E , кДж/моль
1в	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + HCO$	10^{-11}	2,9
2в	$C_2H_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2CO$	$7,6 \cdot 10^{-12}$	3,75
2в'	$C_2H_4 + OH \rightarrow CH_4 + HCO$	10^{-11}	3,75
2в''	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	10^{-11}	3,75
3в	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	10^{-11}	50
4в	$C_2H_4 + O_2 \rightarrow C_2H_3 + HO_2$	10^{-11}	229
5в	$C_2H_4 (+M) \rightarrow C_2H_2 + H_2 (+M)$	$2,6 \cdot 10^8$	167
6в	$C_2H_3 + O \rightarrow CH_3 + CO$	10^{-11}	0
7в	$C_2H_3 + OH \rightarrow CH_3 + HCO$	10^{-11}	0
8в	$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	10^{-11}	0
9в	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2$	10^{-11}	41,6
1б	$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	$3,34 \cdot 10^{-11}$	13,3
2б	$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_3 + CO$	$7,6 \cdot 10^{-11}$	19,3
81а	$CH_4 + M \rightarrow CH_3 + H + M$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	366
55	$CH_3 + H + M \rightarrow CH_4 + M$	10^{-31}	0
81	$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3 + HO_2$	10^{-10}	229
31	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	10^{-10}	36,4
32	$CH_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + OH$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	103
33	$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	48,1
34	$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$	$0,8 \cdot 10^{-11}$	52,0
35	$CH_4 + O \rightarrow CH_3 + OH$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	32,5
39	$CH_4 + O \rightarrow CH_2 + H_2O$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	32,5
37	$CH_4 + HO_2 \rightarrow CH_3 + H_2O_2$	10^{-12}	79
42	$2CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2$	10^{-13}	38,5
57	$CH_3 + O_2 \rightarrow H_2CO + OH$	$5 \cdot 10^{-11}$	41,6
54	$CH_3 + OH \rightarrow CH_2 + H_2O$	10^{-11}	11,45
56	$CH_3 + O \rightarrow H_2CO + H$	$3,1 \cdot 10^{-11}$	0
50	$CH_3 + H_2CO \rightarrow CH_4 + HCO$	10^{-10}	18,7
52	$CH_3 + HCO \rightarrow CH_4 + CO$	10^{-10}	0
62	$CH_2 + O_2 \rightarrow HCO + OH$	10^{-13}	0
36	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO + OH + H$	10^{-11}	14,6
59	$CH_2 + O \rightarrow HCO + H$	10^{-11}	0
65	$CH_2 + H_2O \rightarrow H_2CO + H_2$	10^{-11}	10,4
53	$CH_2 + H_2CO \rightarrow CH_4 + CO$	10^{-10}	0
74	$H_2CO + HCO \rightarrow CH_3 + CO_2$	10^{-11}	18,7
46а	$H_2CO + M \rightarrow HCO + H + M$	$8,3 \cdot 10^{-8}$	300
46	$H_2CO + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$	$5 \cdot 10^{-13}$	133
43	$H_2CO + OH \rightarrow HCO + H_2O$	$6 \cdot 10^{-10}$	6,27
44	$H_2CO + H \rightarrow HCO + H_2$	10^{-10}	6,27
45	$H_2CO + O \rightarrow HCO + OH$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	22,9
48	$H_2CO + HO_2 \rightarrow HCO + H_2O_2$	10^{-12}	33,3
66	$HCO + M \rightarrow CO + H + M$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	61,5
67	$CO + H + M \rightarrow HCO + M$	10^{-34}	0
70	$HCO + O_2 \rightarrow HO + CO$	10^{-10}	31,2
71	$HO_2 + CO \rightarrow HCO + O_2$	10^{-10}	97,0
68	$HCO + OH \rightarrow CO + H_2O$	10^{-10}	0
69	$HCO + H \rightarrow H + CO$	10^{-10}	20,8
86	$HCO + O \rightarrow CO_2 + H$	$2 \cdot 10^{-12}$	0
70а	$HCO + O \rightarrow CO + OH$	10^{-12}	0
21	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$4,8 \cdot 10^{-12}$	23,7
22	$CO_2 + H \rightarrow CO + OH$	10^{-10}	119

Продолжение табл. 1

Номер реакции	Процесс	A , см ³ /(молек·с)	E , кДж/моль
24	$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	95,6
83	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	$4,2 \cdot 10^{-12}$	162,5
1	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	21,6
2	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	$3,16 \cdot 10^{-11}$	72,9
3	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	66,5
4	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$5 \cdot 10^{-11}$	5,0
5	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$4,2 \cdot 10^{-12}$	32,1
6	$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$	10^{-11}	31,2
9	$2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	0
10	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	75,8
11	$2\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	10^{-32}	0
12	$2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$5 \cdot 10^{-33}$	0
82	$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{O} + \text{M}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	500
13	$\text{OH} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	10^{-31}	0
19	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	$4 \cdot 10^{-32}$	0
19a	$\text{O} + \text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2,1 \cdot 10^{-33}$	0
17	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	10^{-11}	0
17a	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$	10^{-11}	0
17б	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	10^{-11}	0
26	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	10^{-11}	0
27	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	10^{-11}	0
7	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$5 \cdot 10^{-33}$	0
28a	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$	10^{-8}	166
28	$2\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1,2 \cdot 10^{-30}$	0
8	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	6,69
14	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	17,5
14a	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	17,5
14б	$\text{H}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	104
30	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	26,6
30a	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	26,6
29a	$2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$4 \cdot 10^{-11}$	6,25

лее подробно — в [6]. Поэтому далее без обсуждения в табл. 1 приведены соответствующие процессы и аррениусовские параметры констант скоростей из [3, 6]. В этих же работах приведены ссылки на первоисточники.

Расчеты этилено-кислородного пламени проводились для системы из 18 уравнений ($i = \text{OH}, \text{H}, \text{O}, \text{HO}_2, \text{HCO}, \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_3, \text{O}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4$). Ниже по справочным данным или по приближенным оценкам приведены следующие значения коэффициентов диффузии D_{0i} :

Вещество	D_{0i} , см ² /с	Вещество	D_{0i} , см ² /с
OH	0,26	H_2O_2	0,25
H	1,06	CO	0,19
O	0,29	CO_2	0,13
HO_2	0,26	H_2CO	0,13
HCO	0,19	C_2H_3	0,22
CH_3	0,28	O_2	0,28
CH_2	0,28	CH_4	0,22
H_2	0,78	C_2H_2	0,22
H_2O	0,27	C_2H_4	0,22

Кинетические кривые определялись для условий опытов [1], в которых были получены наиболее подробные данные по анализу конечных

и промежуточных продуктов плоского пламени этилена (рис. 2). В опытах принято $n_{(C_2H_4)_0} = 6,55\%$, $n_{(O_2)_0} = 93,45\%$, $p = 5,35 \times 10^3$ Па, $T = 1900$ К, $u_0 = 67$ см/с, $l = 0,36$ см (u_0 и l — по приближенным оценкам). При решении задачи исследовались различные варианты. Пример кинетических кривых, представляющих концентрации всех продуктов по зоне реакции, приведен на рис. 2 (процесс $C_2H_4 + OH$ согласно (2в)). Здесь указаны также принятый ход температуры и концентрация этилена при $x < 0$, построенная по уравнению (1) при $\Sigma w_i = 0$ (штриховая кривая). Рассчитанные и опытные концентрации по порядку величин согласуются друг с другом (табл. 2). Видно, что результаты расчета удовлетворительно соответствуют опытным данным.

Удобно вклад различных элементарных процессов оценивать по величине интеграла $I_i = \int w_i dx$. Главным процессом расходования этилена является, как и предполагалось, (1в); процесс (2в) имеет меньшую скорость. Замена процесса (2в) на (2в') приводит к тому, что расчетная концентрация метана оказывается почти на 2 порядка выше, чем на рис. 2. Путь реакции (2в'') приводит к 20-кратному превышению расчетной концентрации $n_{C_2H_3}$ над опытной.

Если учитывать только два процесса взаимодействия C_2H_4 с О и OH (1в), (2в) и одновременно исключить процессы (3в) — (9в), (1б), (2б), связанные с реакциями C_2H_3 и C_2H_2 , то и в этом случае получаются концентрации продуктов, по порядку величин согласующиеся с их опытными значениями (в таком расчете $n_{C_2H_3} = n_{C_2H_2} = 0$).

Главным процессом, ответственным за появление ацетилена, является реакция (5в), а радикала C_2H_3 — (3в), основные процессы их расходования — соответственно реакции (1б) и (9в) (см. табл. 1). Роль остальных процессов кинетического механизма не обсуждается, поскольку такие оценки для разных условий протекания реакций были сделаны в [6], где показано, что для каждого конкретных условий число существенных реакций меньше, чем это необходимо для механизма, претендующего на общность. В данных условиях, как и в подавляющем числе случаев высокотемпературного окисления углеводородов, самым быстрым процессом разветвления оказывается $H + O_2 \rightarrow OH + O$ (3), а главным источником атомов водорода — процесс $HCO + M \rightarrow H + CO + M$ (39).

Из результатов проведенных расчетов и сопоставления с ранее проведенными кинетическими расчетами пламени метана [2] и ацетилена [3] можно сделать заключение о большой общности механизма горения различных углеводородов и важной роли водорода, как промежуточного продукта окисления.

Определение величины нормальной скорости пламени по известному механизму реакции может быть проведено лишь при решении системы уравнений (1) в неизотермическом виде с соответствующим уравнением теплового баланса.

Институт химической физики АН ССР,
Москва

Поступила в редакцию
2/III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Peeters, G. Mahnep. European Symp. on Combustion, Comb. Inst., Acad. Press., L.—N.Y., 53 (1973).
2. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, В. С. Посвяинский. ФГВ, 1975, 11, 2, 242.

3. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, В. С. Посвянский. ФГВ, 1976, **12**, 2.
 4. R. J. Cvetanovic. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1375.
 5. F. J. Pruss, I. R. Sagle, D. Gutman. J. Phys. Chem., 1974, **78**, 663.
 6. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, М. Г. Нейгауз. Изв. АН СССР, 1976, **42**, 1.
 7. Л. А. Ловачев, В. Я. Басевич и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 881.
 8. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
 9. N. R. Geyler. J. Chem. Phys., 1970, **53**, 1284.
 10. Г. И. Козлов, В. Г. Кнорре. Кинетика и катализ, 1963, **4**, 189.
 11. Д. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Э. Берд. Молекулярная теория газа и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
 12. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. М., Гостоптехиздат, 1974.
 13. S. C. Kurgous, H. Bondart. Comb. and Flame, 1968, **12**, 477.
 14. R. E. Walker. J. Chem. Phys., 1961, **34**, 2196.
-

О НЕОБХОДИМЫХ И ДОСТАТОЧНЫХ УСЛОВИЯХ ПОГАСАНИЯ ПОРОХА ПРИ СПАДЕ ДАВЛЕНИЯ

И. Г. Ассовский, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский

Явление погасания пороха при достаточно глубоком и быстром спаде давления впервые было рассмотрено в работе [1]. Согласно теории Я. Б. Зельдовича, погасание связано с наличием максимума в зависимости градиента температуры у поверхности пороха $f = |\partial T / \partial x|_0$ от скорости горения u и при постоянном давлении. Необходимо, чтобы в процессе нестационарного горения теплоотвод с поверхности в глубь пороха ($\sim f$) достиг максимально возможного значения при данном давлении. Момент погасания и условия, при которых оно наступает, существенно зависят от истории спада давления.

Расчет условий погасания при спаде давления произвольного вида связан с трудностями решения нелинейного уравнения теплопередачи в порохе. Однако оказывается возможным предсказать опасность погасания и оценить момент и условия его наступления в общем случае, зная условия погасания при спадах давления, вызывающих предельно быстрое (ступенчатое) изменение скорости горения. Погасание пороха при спадах давления было исследовано в [2].

В предлагаемой работе обобщаются результаты расчетов условий погасания пороха при спадах давления частного вида (мгновенного [1], экспоненциального [3] и др.). Рассмотрение проводится в рамках теории Я. Б. Зельдовича [1], т. е. считается, что нестационарная скорость горения u однозначно определяется мгновенными значениями давления p и производной температуры у поверхности пороха $f : u = u(p, f)$. Предполагается также известным геометрическое место точек погасания: зависимость от давления максимально возможного градиента $f^*(p)$ и соответственно минимально возможной скорости горения $u^*(p)$. Изменением температуры поверхности конденсированной фазы пороха пренебрегается.

Рассмотрим нестационарный режим горения, вызванный изменением давления $p(t)$ в течение промежутка времени (t_0, t_k) от стационарного $p_0 = p(t_0)$ до $p_k = p(t_k)$, и предположим, что в момент t_k произошло погасание. Тогда u и f в момент погасания имеют критические значения, отвечающие давлению p_k :

$$u(t_k) = u^*(p_k), \quad f(t_k) = f^*(p_k).$$

Можно показать, что время $(t_k - t_0)$, за которое система переходит из начального состояния (p_0, f_0, u_0) в критическое $(p_k, f^*(p_k), u^*(p_k))$,