

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ciepluch C. C. Effect of rapid pressure decay on solid propellant combustion // ARS J.— 1961.— 31.— P. 1584—1586.
2. Маршаков В. Н., Лейпунский О. И. К вопросу о механизме горения пороха при спаде давления // ФГВ.— 1969.— 5, № 1.— С. 3—7.
3. Земских В. И., Истратов А. Г., Лейпунский О. И. и др. Три характерных режима горения баллиститных порохов при спаде давления // ФГВ.— 1977.— 13, № 1.— С. 14—19.
4. Tobioka K. The experimental study on the spontaneous reignition phenomena of solid propellant rocket motor // Intern. X Symp. on Space Techn. and Sci.— Tokyo, 1973.— P. 73—82.
5. Hanzawa M. Extinction transients of solid propellant induced by rapid pressure decay // Ibid.— P. 115—122.
6. Hanzawa M. Theoretical study on depressurization induced extinction of solid propellant // AIAA Pap. 1976, N 76—635.— P. 10.
7. Маршаков В. Н., Лейпунский О. И. Горение и потухание пороха при быстром спаде давления // ФГВ.— 1967.— 3, № 2.— С. 231—235.
8. Фрост В. А., Юмашев В. Л. Исследование погасания пороха в модели горения с переменной температурой поверхности // ПМТФ.— 1973.— № 2.— С. 92—100.
9. Лидский Б. В., Новожилов Б. В., Попов А. Г. Нестационарное горение твердого топлива вблизи границы погасания при спаде давления // Хим. физика.— 1985.— 4, № 5.— С. 724—727.
10. Donde R., Riva G., DeLuca L. Experimental and theoretical extinction of solid rocket propellants by fast depressurization // Acta Astronautica.— 1984.— 11, N 9.— P. 569—576.
11. Ассовский И. Г., Истратов А. Г., Лейпунский О. И. О самовоспламенении конденсированного топлива // Докл. АН СССР.— 1978.— 239, № 3.— С. 625—628.
12. Земских В. И., Лейпунский О. И. Повторное воспламенение конденсированных реагирующих веществ // ФГВ.— 1987.— 23, № 2.— С. 3—10.
13. Маршаков В. Н. Параметры очагово-пульсирующего режима горения нитроглицеринового пороха // Хим. физика.— 1987.— 6, № 4.— С. 530—537.
14. Синаев К. И. Очагово-пульсирующее горение нитроцеллюлозных порохов // I Всесоюз. симп. по горению и взрыву: Тез. докл.— М.: Наука, 1968.— С. 59—63.
15. Земских В. И., Лейпунский О. И., Маршаков В. Н. Горение и потухание порохового канала при спаде давления // IV Всесоюз. симп. по горению и взрыву: Сб. Горение и взрыв.— М.: Наука, 1977.— С. 273—277.

*г. Москва*

*Поступила в редакцию 13/IV 1990*

УДК 541.126.4

*В. И. Устимов, Ю. В. Бунаков, А. Н. Урюпин*

### ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ ЗАДЕРЖКИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ $H_2 + O_2 + HBr$

Исследуется горение смеси  $H_2 + O_2 + HBr$  при постоянной плотности (объеме). При временах, меньших времени задержки самовоспламенения  $\tau_3$ , рассматриваются приближенные методы решения системы кинетических уравнений. Приведены редуцированные детальные кинетические механизмы. При  $p \leq 4 \cdot 10^4$  Па получена оценка  $\tau_3$  в линейном приближении, при  $p \geq 4 \cdot 10^5$  Па показана справедливость линейных соотношений между концентрациями различных компонентов горючей смеси.

Время задержки самовоспламенения  $\tau_3$  — важнейший параметр процесса горения, в частности, его величина характеризует протекание предвзрывных процессов в системе. Как правило, при времени  $t < \tau_3$  превалирует цепной механизм развития реакции [1]. Величина  $\tau_3$  может служить мерой эффективности как ингибиторов, так и катализаторов горения [2].

Как экспериментальное определение, так и численные расчеты значений  $\tau_3$  связаны со значительными трудностями. Так, при математическом моделировании горения возникает необходимость интегрирования системы жестких нелинейных дифференциальных уравнений — совокупности кинетических уравнений, дополненной уравнениями сохранения энергии, импульса и момента импульса. Число кинетических уравнений

© 1991 Устимов В. И., Бунаков Ю. В., Урюпин А. Н.

равно числу видов молекул и радикалов, образующихся в процессе горения. Даже для самых простых углеводородных топлив число таких промежуточных компонентов может достигать нескольких десятков. Все это приводит к тому, что численные расчеты горения даже относительно простых горючих смесей требуют использования самых современных ЭВМ. Поэтому в настоящее время актуально получение простых аналитических оценок параметров горения, в частности важнейшего из них —  $\tau_3$ .

В данной работе рассматривается горение смеси  $H_2 + O_2 + HBr$  при постоянной плотности (объеме). Такая задача может в определенном смысле рассматриваться как эталонная. Атомарный водород выделяется при горении любого углеводородного топлива, поэтому горение водородно-кислородной смеси в значительной степени будет определять горение водородоподобных топлив [3]. Бромистый водород — продукт термического разложения большинства современных огнетушащих составов, оказывающих ингибирующее воздействие на процесс горения [4].

Цель настоящей работы — рассмотрение при  $t < \tau_3$  приближенных методов решения системы кинетических уравнений, получение на их основе простых аналитических выражений для  $\tau_3$ .

Окислительно-восстановительная реакция, лежащая в основе процесса горения, как правило, протекает в несколько стадий. Совокупность соответствующих элементарных химических реакций образует детальный кинетический механизм (ДКМ). В работе рассматривался ДКМ, близкий к приведенному в [2] и включающий в себя 31 элементарную обратимую реакцию между 11 частицами ( $H$ ,  $O$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $OH$ ,  $H_2O$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $Br$ ,  $Br_2$ ,  $HBr$ ) (табл. 1).

Зависимость констант скорости элементарных реакций от температуры  $T$  представлялась в виде

$$\alpha_i(T) = A_i T^{b_i} \exp(-\Delta E_i/(RT)). \quad (1)$$

При выборе численных значений  $A_i$ ,  $b_i$ ,  $\Delta E_i$  предпочтение отдавалось данным, приведенным в [5], в случае отсутствия последних использовались значения констант из [3, 6]. Рассматриваемый ДКМ не учитывает гетерогенный обрыв цепей на стенках реакционного сосуда, однако позволяет хорошо воспроизводить экспериментальные данные в тех случаях, когда роль гетерогенных процессов невелика [7].

В предположении, что теплообмен между реакционным объемом и окружающей средой отсутствует, воспламенение и горение предварительно перемешанной горючей смеси при постоянной плотности описываются системой нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка, являющихся следствием закона сохранения массы и энергии [5]:

$$\frac{dX_i}{dt} = \sum_j v_{ij}, \quad (2)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sum_{ij} v_{ij} (RT - h_i)}{\sum_i X_i c_{vi}}, \quad (3)$$

где  $X_i$  — молярная концентрация  $i$ -го компонента;  $v_{ij}$  — вклад  $j$ -й элементарной химической реакции в изменение скорости  $i$ -го компонента;  $c_{vi}$  и  $h_i$  — молярные теплоемкость при постоянном объеме и энтальпия;  $R = 8,314$  Дж/(моль · К).

В реакционном объеме предполагалось наличие инертного газа — разбавителя  $M$ . Рассматривались как богатые ( $X_{H_2}^0 : X_{O_2}^0 : X_M^0 = 18,3 : 5,5 : 20,74$ )<sup>1</sup>, так и бедные ( $X_{H_2}^0 : X_{O_2}^0 : X_M^0 = 3,75 : 20,32 : 20,74$ ) горючие сме-

<sup>1</sup> Индекс нуль указывает на то, что молярные концентрации относятся к начальному моменту времени.

Таблица 1

Механизмы горения ( $n$  — порядок реакции, запись вида 1,0 (5) означает  $1,0 \times 10^5$ )

Номер реакции	Реакция	Прямая реакция				Обратная реакция			
		$A_i \left( \frac{\text{М}^n}{\text{МОЛЬ}} \right)^{n-1} \text{С}^{-1}$	$b_i$	$\Delta E_i, \frac{\text{КДЖ}}{\text{МОЛЬ}}$	Ссылка	$\tilde{A}_i \left( \frac{\text{М}^n}{\text{МОЛЬ}} \right)^{n-1} \text{С}^{-1}$	$\tilde{b}_i$	$\Delta \tilde{E}_i, \frac{\text{КДЖ}}{\text{МОЛЬ}}$	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1,0(2)	1,60	13,8	5	4,6(2)	1,60	77,7	5
2	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	1,2(11)	-0,91	69,1	5	1,8(7)	0	0	5
3	$\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	1,5(1)	2,00	31,6	5	1,1(7)	0	33,1	3
4	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	7,0(5)	-0,80	0	5	3,0(9)	0	200	3
5	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	1,5(8)	0	4,2	5	2,8(7)	0	171	3
6	$\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1,5(3)	1,14	0	5	1,5(4)	1,14	72,2	5
7	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$	6,4(5)	-1,00	0	5	2,2(8)	0	402	5
8	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$	1,0(5)	-1,00	0	5	1,2(8)	0	451	5
9	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	2,5(7)	0	2,9	5	4,9(7)	0	238	3
10	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HO}_2$	1,7(6)	0	15,7	5	7,3(5)	0	78,1	5
11	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	1,6(8)	0	119	3	1,1(8)	0	344	3
12	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	1,3(10)	-2,00	0	5	1,2(11)	0	190	5
13	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	7,0(6)	0	6,0	5	1,3(7)	0	140	3
14	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	1,0(7)	0	15,0	5	1,2(8)	0	333	3
15	$\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	8,1(4)	0	87,9	3	2,5(6)	0	163	3
16	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	2,0(6)	0	0	5	1,3(8)	0	167	3
17	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	6,0(5)	0	0	6	5,3(5)	0	228	6
18	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,0(7)	0	0	5	2,2(8)	0	300	3
19	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	1,4(11)	-2,00	0	5	1,6(11)	0	478	5
20	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M}$	1,4(4)	0	0	6	3,1(10)	0	435	6
21	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{OH}$	2,0(7)	0	0	5	9,4(7)	0	226	6
22	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1,4(7)	0	26,8	3	5,1(7)	0	389	3
23	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{OH}$	2,8(7)	0	26,8	5	2,4(6)	0	88,7	3
24	$\text{H} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Br}$	6,2(7)	0	10,3	5	1,8(8)	0	80,8	5
25	$\text{OH} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Br}$	1,0(7)	0	0	5	1,3(8)	0	133	5

5	5	5	5	5	5	5
62,3	167	1,1	187	366,1	20,2	
0	0	0	0	0	0	
1,3(7)	1,7(7)	2,8(8)	8,2(9)	5,1(9)	1,3(6)	
5	5	5	5	5	5	
0	0	181	0	0	20,9	
0	0	0	0	0	0	
1,0(7)	1,0(7)	1,8(8)	3,6(8)	3,6(8)	1,0(7)	
$O + HBr \rightleftharpoons OH + Br$	$Br + HO_2 \rightleftharpoons HBr + O_2$	$Br + HBr \rightleftharpoons Br_2 + H$	$Br + Br + M \rightleftharpoons Br_2 + M$	$Br + H + M \rightleftharpoons HBr + M$	$Br + H_2O_2 \rightleftharpoons HBr + HO_2$	
26	27	28	29	30	31	

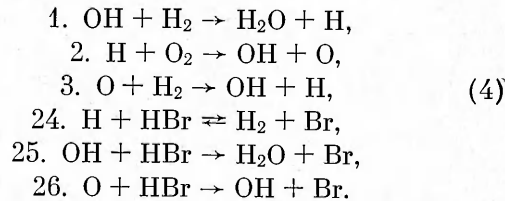
си, предварительно нагретые до  $T = 973$  К. Относительная концентрация  $HBr$   $\eta = X_{HBr}^0 / (X_{H_2}^0 + X_{O_2}^0)$  изменялась от 0,00 до 0,02. Начальное давление в реакционном объеме  $p = 3,6 \cdot 10^2 \div 3,6 \cdot 10^8$  Па.

Численное интегрирование системы дифференциальных уравнений (2) — (3) выполнялось по алгоритмам, приведенным в [8, 9]. Использовались два независимых многошаговых неявных численных метода, специально предназначенных для интегрирования «жестких» систем дифференциальных уравнений.

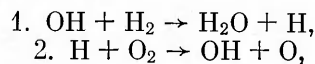
В результате интегрирования системы (2), (3) получены зависимости от времени молярных концентраций  $X_i$  и температуры в реакционном объеме. Время задержки самовоспламенения определялось как время, соответствующее образованию в реакционном объеме  $H_2O$  в количестве 5 % от максимально возможного. Вода — конечный продукт окисления  $H_2$  и, следовательно, именно скорость образования  $H_2O$  является характеристикой скорости развития процесса горения.

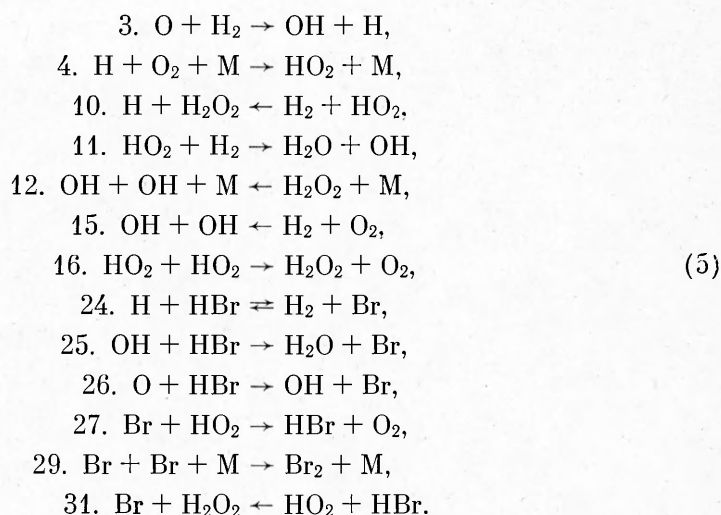
Аналитическая оценка величины  $\tau_a$  может быть получена в результате приближенного решения системы (2), (3). По результатам численных расчетов для  $t < \tau_a$  определены основные цепные носители в реакционном объеме и относительные вклады  $k$ -й элементарной реакции в скорость изменения молекулярной концентрации  $i$ -го компонента  $\xi_{ik} = v_{ik} / (dX_i/dt)$ . В результате анализа величин  $\xi_{ik}$  проведена редукция ДКМ. Вычисленные с редуцированным ДКМ величины  $dX_i/dt$  основных компонентов при  $t < \tau_a$  отличались от значений тех же величин, найденных с «полным» ДКМ, не более чем на 10 %. Результаты редукции, как и следовало ожидать, зависят от начального давления в реакционном объеме.

При  $10^2 \leq p \leq 4 \cdot 10^4$  Па основными цепными носителями являются атомы  $H$ ,  $O$ ,  $Br$  и радикалы  $OH$ . Редуцированный ДКМ в этой области давления имеет вид



При  $4 \cdot 10^4 \leq p \leq 4 \cdot 10^8$  Па к цепным носителям  $H$ ,  $O$ ,  $OH$  и  $Br$  добавляются  $HO_2$  и существенная при высоких давлениях перекись водорода  $H_2O_2$ . Редуцированный ДКМ при этих давлениях имеет вид





В следствие существенного различия элементарных процессов, протекающих в системе при низком и высоком давлении, характер дальнейших упрощений системы (2), (3) зависит от величины  $p$ .

**Случай низких давлений**  $10^2 \lesssim p \lesssim 4 \cdot 10^4$  Па. Примем во внимание, что при  $t < \tau_3$  температуру в реакционном объеме, а также молярные концентрации исходных компонентов можно считать постоянными:  $X_{\text{H}_2} = X_{\text{H}_2}^0$ ,  $X_{\text{O}_2} = X_{\text{O}_2}^0$ ,  $X_{\text{HBr}} = X_{\text{HBr}}^0$ . В силу относительной малости концентраций вновь образованных компонентов O, OH, H, Br пренебрежем квадратичными членами по цепным носителям в (2). Тогда вместо системы нелинейных дифференциальных уравнений (2), (3) получим для  $X_{\text{H}}$ ,  $X_{\text{O}}$ ,  $X_{\text{OH}}$ ,  $X_{\text{Br}}$  систему линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, явным образом выражающимися через  $X_{\text{M}}$ ,  $X_{\text{H}_2}^0$ ,  $X_{\text{O}_2}^0$ ,  $X_{\text{HBr}}^0$  и константы скоростей прямых  $\alpha_i$  и обратных  $\alpha_i$  элементарных реакций.

Решение указанной системы

$$\begin{pmatrix} X_{\text{H}} \\ X_{\text{O}} \\ X_{\text{OH}} \\ X_{\text{Br}} \end{pmatrix} = \sum_{i=1} C_i \begin{pmatrix} 1 \\ (X_{\text{O}}/X_{\text{H}})_i \\ (X_{\text{OH}}/X_{\text{H}})_i \\ (X_{\text{Br}}/X_{\text{H}})_i \end{pmatrix} \exp(\omega_i t), \tag{6}$$

где  $\omega_i$  — корни характеристического уравнения

$$\omega^4 + p\omega^3 + q\omega^2 + t\omega + s = 0. \tag{7}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
p &= a_1 + a_2 + a_3 + a_4, \\
q &= a_1 a_2 + a_1 a_3 + a_2 a_3 + a_4(a_1 + a_3 + b_2) - b_2(b_1 + b_3), \\
t &= a_1(a_2 a_3 - b_2 b_3) + a_3(a_1 a_4 - 2b_1 b_2), \\
(X_{\text{O}}/X_{\text{H}})_i &= b_2/(a_3 + \omega_i), \quad s = -2a_1 a_3 a_4 b_2, \\
(X_{\text{OH}}/X_{\text{H}})_i &= b_2(2a_3 + \omega_i)/((a_1 + \omega_i)(a_3 + \omega_i)), \\
(X_{\text{Br}}/X_{\text{H}})_i &= ((a_2 - b_2)(a_1 + \omega_i)(a_3 + \omega_i) + b_2(a_3 - b_3)(a_1 + \omega_i) + \\
&+ b_2(a_1 - b_1)(2a_3 + \omega_i))/((a_1 + \omega_i)(a_3 + \omega_i)(a_4 + \omega_i)), \\
a_1 &= \alpha_1 X_{\text{H}_2}^0 + \alpha_{25} X_{\text{HBr}}^0, \quad a_2 = \alpha_2 X_{\text{O}_2}^0 + \alpha_{24} X_{\text{HBr}}^0, \\
a_3 &= \alpha_3 X_{\text{H}_2}^0 + \alpha_{26} X_{\text{HBr}}^0, \quad a_4 = \tilde{\alpha}_{24} X_{\text{H}_2}^0, \quad b_1 = \alpha_1 X_{\text{H}_2}^0, \\
b_2 &= \alpha_2 X_{\text{O}_2}^0, \quad b_3 = \alpha_3 X_{\text{H}_2}^0, \quad b_4 = \alpha_4 X_{\text{M}} X_{\text{O}_2}^0.
\end{aligned}$$

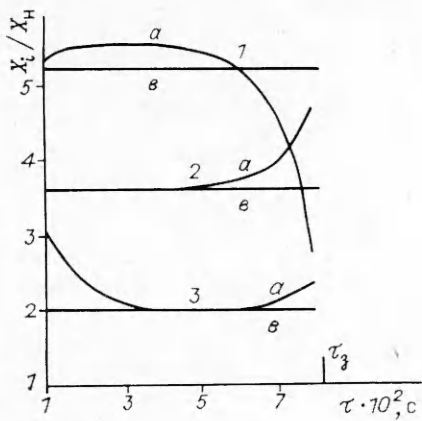


Рис. 1. Зависимость  $X_i/X_H$  от времени для бедных горючих смесей при  $p = 3,6 \times 10^3$  Па и  $\eta = 2 \cdot 10^{-2}$ .

$a$  — результат решения системы нелинейных дифференциальных уравнений (2), (3);  $e$  — в линейном приближении (6). 1 —  $(X_{Br}/X_H) \cdot 0,02$ ; 2 —  $(X_{O_2}/X_H) \cdot 20$ ; 3 —  $(X_{OH}/X_H) \cdot 10$ .

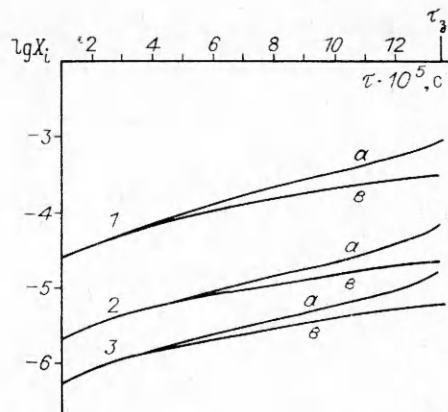


Рис. 2. Зависимость  $\lg(X_i)$  от времени для бедных горючих смесей при  $p = 3,6 \cdot 10^3$  Па и  $\eta = 4 \cdot 10^{-4}$ .

$a$  — результат решения системы нелинейных дифференциальных уравнений (2), (3);  $e$  — в адиабатическом приближении. 1 —  $\lg(X_{OH})$ ; 2 —  $\lg(5X_{O_2})$ ; 3 —  $\lg(X_H)$ .

Дифференциальное уравнение для определения  $X_{H_2O}$  имеет вид

$$\frac{dX_{H_2O}}{dt} = a_1 X_{OH}. \quad (8)$$

В соответствии с нашим определением времени задержки самовоспламенения из (8) получим простую оценку:

$$\tau_3 = \frac{1}{\omega} \ln \left[ \frac{0,05 (X_{H_2O})_{\max}}{(X_{H_2O})_0} (\exp(\omega t_0) - 1) + 1 \right], \quad (9)$$

где  $(X_{H_2O})_{\max}$  — максимальная концентрация  $H_2O$  в реакционном объеме;  $(X_{H_2O})_0$  — концентрация  $H_2O$  в момент времени  $t_0$ ;  $\omega$  — максимальный положительный корень характеристического уравнения.

Для  $t_0 \gg 1/\omega$  выражение (9) можно еще более упростить

$$\tau_3 = t_0 + \frac{1}{\omega} \ln [0,05 (X_{H_2O})_{\max} / (X_{H_2O})_0]. \quad (10)$$

Формулы (9), (10) представляют собой оценки времени задержки самовоспламенения при  $p \leq 4 \cdot 10^4$  Па. Параметр  $\omega$  может быть найден либо в результате решения характеристического уравнения (7), либо рассматриваться как подгоночный параметр и определяться из имеющегося набора экспериментальных данных.

В качестве примера вычислены величины  $\tau_3$  как из решения системы (2), (3), так и по формуле (10). Также в линейном приближении (6) рассчитаны зависимости от времени отношений молярных концентраций цепных носителей. Анализ результатов показывает (табл. 2, рис. 1), что значения соответствующих величин отличаются в случае бедных горючих смесей не более чем на 25 %, а в случае богатых — не более чем на 10 %.

**Случай высоких давлений  $4 \cdot 10^5 \leq p \leq 4 \cdot 10^8$  Па.** При высоких значениях  $p$ , как и в случае низких, можно при  $t < \tau_3$  считать температуру в реакционном объеме постоянной и положить  $X_{H_2} = X_{H_2}^0$ ,  $X_{O_2} = X_{O_2}^0$ ,  $X_{HBr} = X_{HBr}^0$ . Однако пренебрежение квадратичными членами по цепным носителям в системе (2) оказывается некорректным. Задача по-прежнему остается существенно нелинейной.

Таблица 2

Зависимость времени задержки самовоспламенения  $\tau_3$  от начального давления  $p$  и относительной концентрации бромистого водорода  $\eta$  (а — результат решения системы нелинейных дифференциальных уравнений (2), (3), б — оценка в линейном приближении)

$p$ , Па	$\eta$	$\tau_3$ , с			
		бедные смеси		богатые смеси	
		а	б	а	б
3,6(2)	4,0(-4)	1,9(-2)	2,4(-2)	3,6(-2)	3,4(-2)
	2,0(-3)	3,5(-2)	4,4(-2)	8,3(-2)	8,0(-2)
	4,0(-3)	0,115	0,139	1,6(-1)	1,6(-1)
	2,0(-2)	1,02	1,03	8,1(-1)	8,1(-1)
3,6(3)	4,0(-4)	1,9(-3)	2,4(-3)	3,7(-3)	3,4(-3)
	2,0(-3)	3,6(-3)	4,5(-3)	8,3(-3)	8,1(-3)
	4,0(-3)	1,2(-2)	1,3(-2)	1,6(-2)	1,6(-2)
	2,0(-2)	1,0(-1)	1,0(-1)	8,2(-2)	8,2(-2)
3,6(4)	4,0(-4)	2,3(-4)	2,6(-4)	4,0(-4)	3,7(-4)
	2,0(-3)	4,8(-4)	4,9(-4)	9,4(-4)	9,1(-4)
	4,0(-3)	1,6(-3)	1,4(-3)	1,8(-3)	1,8(-3)
	2,0(-2)	1,3(-2)	1,1(-2)	9,4(-3)	9,3(-3)

Определенное упрощение системы кинетических уравнений (2) все же возможно и связано с тем, что при  $t < \tau_3$  имеет место следующее соотношение между скоростями изменения концентраций компонентов:

$$\frac{dX_{\text{H}}}{dt}, \frac{dX_{\text{O}}}{dt}, \frac{dX_{\text{OH}}}{dt} \ll \frac{dX_{\text{Br}}}{dt}, \frac{dX_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}, \frac{dX_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt}, \frac{dX_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt}.$$

Следовательно, можно выделить медленную (H, O, OH) и быструю (Br, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) подсистемы. В таком адиабатическом приближении концентраций компонентов медленной подсистемы каждый момент времени определяется концентрациями компонентов быстрой подсистемы. Действительно, положив

$$\frac{dX_{\text{H}}}{dt} - \frac{dX_{\text{O}}}{dt} - \frac{dX_{\text{OH}}}{dt} = 0$$

и воспользовавшись редуцированным ДКМ (5), нетрудно получить  $X_i = GL(i, 1)X_{\text{Br}} + GL(i, 2)X_{\text{HO}_2} + GL(i, 3)X_{\text{H}_2\text{O}_2} + GL(i, 4)$ ,  $i = 1, 2, 3, 4$ ,

где  $X_1 = X_{\text{H}}$ ;  $X_2 = X_{\text{O}}$ ;  $X_3 = X_{\text{OH}}$ ;

$$GL(1, 1) = a_1 a_3 \tilde{\alpha}_{24} X_{\text{H}_2}^0 / \Delta;$$

$$GL(1, 2) = a_3 (a_1 \tilde{\alpha}_{10} + b_1 \alpha_{11}) X_{\text{H}_2}^0 / \Delta;$$

$$GL(1, 3) = 2a_3 b_1 \tilde{\alpha}_{12} X_{\text{M}} / \Delta;$$

$$GL(1, 4) = 2a_3 b_1 \tilde{\alpha}_{15} X_{\text{H}_2}^0 X_{\text{O}_2}^0 / \Delta;$$

$$GL(2, j) = b_2 GL(1, j) / a_3, \quad j = 1, 2, 3, 4;$$

$$GL(3, 1) = 2a_3 b_2 \tilde{\alpha}_{24} X_{\text{H}_2}^0 / \Delta;$$

$$GL(3, 2) = [2a_3 b_2 \tilde{\alpha}_{10} + (a_3 (a_2 + b_4) + b_2 b_3) \alpha_{11}] X_{\text{H}_2}^0 / \Delta;$$

$$GL(3, 3) = 2 [a_3 (a_2 + b_4) + b_2 b_3] \tilde{\alpha}_{12} X_{\text{M}} / \Delta;$$

$$GL(3, 4) = 2 [a_3 (a_2 + b_4) + b_2 b_3] \tilde{\alpha}_{15} X_{\text{H}_2}^0 \bar{X}_{\text{O}_2}^0 / \Delta;$$

$$\Delta = a_1 a_3 (a_2 + b_4) - b_2 (2a_3 b_1 + a_1 b_3).$$

О точности, с которой выполняются соотношения (11), можно судить из рис. 2, на котором приведены примеры зависимости от времени величин  $X_H$ ,  $X_O$ ,  $X_{OH}$ , полученные как решения системы (2), (3), так и рассчитанные по формуле (11) по известным в каждый момент времени  $X_{Br}$ ,  $X_{NO_2}$ ,  $X_{H_2O_2}$ . Отличие значений концентраций  $X_H$ ,  $X_O$ ,  $X_{OH}$ , вычисленных по (11), от «точных» увеличивается с ростом  $t$  и при  $t \approx 0,6\tau$ , не превосходит 25 %. Для  $X_{Br}$ ,  $X_{NO_2}$ ,  $X_{H_2O_2}$  остается система нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами. Величина  $X_{H_2O}$ , как и в случае низких давлений, удовлетворяет уравнению (8).

В силу нелинейности задачи при высоких давлениях явное выражение для  $\tau_3$  получить трудно. Однако и в этом случае при  $t < \tau_3$  система кинетических уравнений (2) существенно упрощается: число независимых нелинейных дифференциальных уравнений в системе (2) вследствие соотношений (11) уменьшается на три, сами уравнения при этом имеют постоянные коэффициенты.

Результаты, полученные в данной работе, сводятся к следующему.

При  $t < \tau_3$ , когда значительного повышения температуры в реакционном объеме не наблюдается, система кинетических уравнений (2) может быть существенно упрощена. Характер элементарных процессов, а следовательно и вид редуцированного ДКМ, зависит от начального давления горючей смеси. При  $p < 4 \cdot 10^4$  Па результаты, близкие к точным, могут быть получены в линейном приближении. При  $p \geq 4 \cdot 10^5$  Па справедливо адиабатическое приближение, и, хотя система кинетических уравнений остается нелинейной, число независимых уравнений в ней уменьшается на три.

При низких давлениях в линейном приближении величина  $\tau_3$  с достаточной степенью точности удовлетворяет соотношению (10), которое может быть использовано при оценке и анализе ингибирующей (катализирующей) способности галогеноводородов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.
2. Lovachev I. A., Gontkovskaya V. T., Ozerkovskaya N. I. // Comb. Sci and Techn.— 1977.— 17.— P. 143.
3. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизмы газофазных реакций.— М.: Наука, 1974.
4. Маловечко В. А., Сперанский А. А. // Профилактика и тушение пожаров на судах: Сб. науч. тр.— М.: ВНИИПО, 1988.
5. Химия горения/Под ред. У. Гардинера, мл.— М.: Мир, 1988.
6. Басевич В. Я. Успехи химии.— 1987.— 56, вып. 5.— С. 705.
7. Гонтковская В. Т., Гордополова И. С., Озерковская П. И. Окисление водорода в неизотермических условиях // ФГВ.— 1988.— 24, № 1.— С. 53.
8. Gear C. W. // Numerical Math.— 1971.— 14, N 3.— P. 176.
9. Gear C. W. // Ibid.— P. 185.

г. Ленинград

Поступила в редакцию 20/III 1990,  
после доработки — 6/VII 1990