

4. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1963.
5. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах на примере синтеза боридов. Препринт. Черноголовка, 1980.
6. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. Тепловая структура волн СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного и низкотемпературного взаимодействия элементов. Препринт. Черноголовка, 1980.
7. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. Структура зон волны СВС при образовании боридов вблизи критических условий погасания. Препринт. Черноголовка, 1981.
8. Б. И. Хайкин.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии/Под ред. проф. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975.
9. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1972, 8, 2.

ИСТОЧНИК АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО СО-ЛАЗЕРА

Т. В. Быстрова, Ю. Л. Чижов

(Москва)

Один из основных способов создания активной среды в химическом СО-лазере на горении сероуглерода CS_2 — подача активных центров — атомов кислорода — в горючую смесь CS_2/O_2 . Как известно [1], атомы кислорода, взаимодействуя с молекулой CS_2 , инициируют развитие быстрой цепной химической реакции с образованием колебательно-возбужденных молекул CO^* . Положительная роль атомарного кислорода состоит также в том, что он, обладая аномальными свойствами в колебательно-поступательном обмене с возбужденной молекулой CO^* [2], способствует увеличению инверсной заселенности колебательных уровней [3]. Поэтому главная задача при разработке химических СО-лазеров состоит в создании генератора атомарного кислорода. В [4, 5] экспериментально показана высокая эффективность использования неравновесного горения серы при низких давлениях (менее 0,1 атм) в качестве источника атомов кислорода.

Особый практический интерес представляют химические лазеры, нуждающиеся в системе откачки. В этом случае возникает необходимость в генераторе атомарного кислорода, который может создавать потоки газа с высоким полным давлением. Рассмотрим возможность реализации такого источника. Пусть в камеру сгорания при давлении p_0 и температуре T_0 подаются газообразные исходные реагенты S_2 и O_2 в мольном соотношении $\alpha = [O_2]/[S_2]$. При высоких давлениях порядка нескольких атмосфер состав продуктов реакции будет близок к равновесному. Продукты сгорания вытекают через сверхзвуковое сопло, за срезом которого они смешиваются со сверхзвуковым потоком сероуглерода с балластным газом. Если значения коэффициента α и параметров p_0 , T_0 таковы, что в области смешения содержатся значительные концентрации атомов O , то происходит реакция накачки молекул CO^* . Ясно, что для получения смесей с большим количеством атомарного кислорода величина α должна быть равна или больше стехиометрического коэффициента. Если в процессе расширения газа не успевают протекать химические реакции рекомбинации атомов O , то их число к моменту смешения с CS_2 будет определяться равновесным значением, соответствующим температуре сгорания T_s . Для этого характерное время τ_a истечения смеси из сопла должно быть меньше характерного времени τ_r самой быстрой реакции гибели атомарного кислорода:

$$\tau_a \ll \tau_r. \quad (1)$$

Величину τ_a можно оценить, задавшись критическим сечением сопла d :

$$\tau_a = d/a, \quad a = \sqrt{\gamma R_s \cdot T_s / \mu}, \quad (2)$$

где a — скорость звука в критическом сечении сопла; γ — показатель

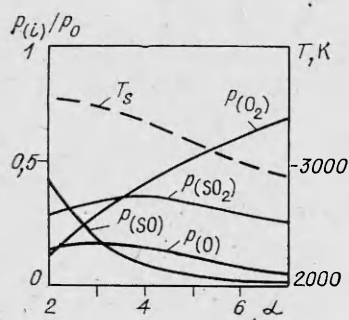


Рис. 1.

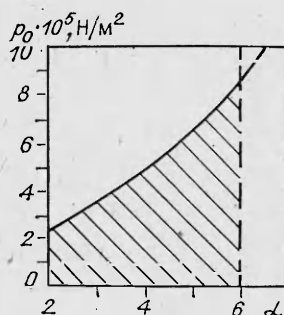


Рис. 2.

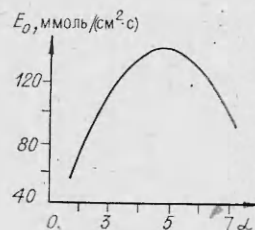
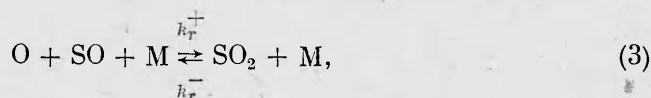


Рис. 3.

адиабаты смеси; R_0 — универсальная газовая постоянная; μ — средний молекулярный вес. Самой быстрой реакцией гибели атомов О является реакция их взаимодействия с радикалом SO [6]:



где $k_r^+ = 9,6 \cdot 10^7 / T$ ($\text{м}^6 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с})$) — константа скорости рекомбинации; k_r^- — константа обратной реакции, связанная с k_r^+ через константу равновесия K_p : $k_r^- = K_p k_r^+$. Поскольку величина $K_p(T)$ резко падает с уменьшением температуры [7], то при расширении газа в сопле происходит сдвиг реакции (3) в сторону рекомбинации. Для оценки времени τ_r можно воспользоваться значениями параметров, соответствующих равновесному составу

$$\tau_r = \{[\text{SO}]_s [\text{M}]_s k_r^+(T_s)\}^{-1}, \quad (4)$$

где $[\text{SO}]_s$ — равновесная концентрация радикалов SO; $[\text{M}]_s$ — суммарная концентрация частиц в камере сгорания. Из (2), (4) следует, что при одном и том же значении p_0 чем выше температура, тем меньшее число атомов кислорода успевает вступить в реакцию рекомбинации. Увеличение температуры также способствует более устойчивому воспламенению реагентов в камере сгорания и препятствует конденсации газообразной серы в системе подачи [8]. В связи с тем, что достижение высоких температур исходных реагентов сопряжено с технологическими трудностями, в проведённых расчетах принято $T_0 = 900$ К.

Для определения области допустимых значений параметров p_0 , α надо знать конечный состав продуктов сгорания и их температуру. Расчет равновесного состава в зависимости от коэффициента α проводили последовательно для ряда значений p_0 . Представление о выходе равновесных продуктов дает рис. 1, на котором приведены относительные парциальные давления $p_{(i)}$ основных компонентов состава и температура T_s при $p_0 = 2 \cdot 10^5$ Н/м². Практический интерес представляет интервал значений $2 \leq \alpha \leq 6$, где присутствуют заметные концентрации атомарного кислорода. По рассчитанному равновесному составу для $d = 10^{-3}$ м определены времена τ_a , τ_r и область оптимальных значений параметров p_0 , α , при которых не гибнут полученные атомы О. На рис. 2 она расположена под кривой, отвечающей равенству: $\tau_a = \tau_r$. Сужение области допустимых давлений по мере приближения исходного состава к стехиометрическому обусловлено резким возрастанием концентрации радикалов SO и, в соответствии с (4), уменьшением τ_r .

На рис. 3 показана зависимость удельного потока атомарного кислорода E_0 через критическое сечение сопла от α . Эта зависимость имеет максимум, вызванный снижением парциального давления атомов О в потоке с увеличением α , с одной стороны, и падением допустимых значений p_0 при уменьшении α — с другой.

Полученные результаты показывают, что в широком диапазоне давлений и соотношений реагентов S_2 и O_2 может быть обеспечен режим работы генератора атомарного кислорода, позволяющий получать сверхзвуковые потоки, содержащие большое количество атомов кислорода ($\sim 15\%$) с полным давлением порядка нескольких атмосфер. Наличие такого источника открывает возможность создания химического СО-лазера, не требующего системы откачки.

Поступила в редакцию 28/VII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hancock, C. Morley, I. W. M. Smith. Chem. Phys. Lett., 1971, 12, 1, 193.
2. R. E. Center. J. Chem. Phys., 1973, 58, 12, 5230.
3. Т. В. Быстрова, М. Н. Сафарян. Письма в ЖТФ, 1978, 4, 16, 984.
4. В. А. Дудкин, А. Ю. Кедров. Письма в ЖТФ, 1981, 7, 8, 463.
5. В. А. Дудкин, А. Ю. Кедров, Ю. Л. Чижов. Химическая физика, 1983, 8, 35.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. М., 1962.
7. Б. Д. Мельник. Инженерный справочник. М.: Химия, 1975.

О МОДЕЛИРОВАНИИ ВОЛН ДАВЛЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДЕТОНАЦИИ И ГОРЕНИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

А. А. Борисов, Б. Е. Гельфанд, С. А. Цыганов
(Москва)

В связи с возрастающими объемами перевозки и использования в промышленности сжиженных газов в последнее время значительно возросло число публикаций (особенно в зарубежной литературе) по вопросам взрывобезопасности топливно-воздушных смесей. Основными факторами, определяющими опасность взрывчатой смеси, являются давление в волне сжатия, которая образуется при сгорании смеси, и импульс этой волны. В многочисленных работах возможные разрушения при аварийных взрывах целиком определяются совокупностью этих двух параметров. Известно, что давление в волне есть функция скорости выделения энергии при сгорании объема газовой смеси. Многие из крупных аварий, связанных с утечкой газов, описанных, например в [1], оканчивались только пожарами без сильных механических разрушений.

Для возникновения интенсивных волн сжатия по описаниям в [1] требовались специальные условия (значительное время от момента прорыва газа до зажигания, наличие большого числа загромождающих пространство предметов или зданий, высокая реакционная способность горючего, отсутствие сильного ветра и т. д.). Как показывают работы по численному моделированию поля давления при сферическом сгорании объемов газовой смеси, ударная волна с амплитудой порядка 1 атм и выше начинает формироваться только при видимой скорости пламени более 250 м/с [2, 3]. Наибольшая амплитуда волны, естественно, достигается при детонации смеси, обеспечивающей максимально возможную скорость выделения энергии при сгорании смеси.

К сожалению, заранее предсказать уровень скорости сгорания смеси в каких-либо даже предварительно заданных условиях чрезвычайно трудно (на современном уровне моделирования нестационарных газодинамических процессов без эмпирических подходов для реальных ситуаций со сложной конфигурацией поверхности земли и застроек это сделать практически невозможно). В случае же, когда и конфигурация образующегося в результате аварии облака заранее неизвестна, приходится использовать только оценки максимально возможных возмущений. Хотя такие оценки всегда дают завышенные степени опасности [4], тем не менее расчет безопасных расстояний чаще всего производится на