

Ю. А. Николаев

## ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

На основе рассмотрения модельного газа построена содержащая два уравнения обобщенная модель кинетики химических реакций, удовлетворительно «сквозным» образом описывающая все течение реакций в газовых смесях на основе водорода и кислорода в широком диапазоне давлений и температур.

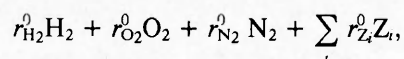
Развитие численных методов расчета процессов детонации и горения стимулировало создание простых моделей кинетики химических реакций, включающих одно или два уравнения. Высокие температуры в зоне реакции за детонационными волнами (ДВ) позволили разделить реакцию на два этапа: изотермический период индукции, включающий в себя цепное размножение активных центров, и последующее тепловыделение. В [1—4] построена модель кинетики, хорошо описывающая период основного тепловыделения и последующее квазиравновесное течение химических реакций. Период индукции, как правило, описывается формулами типа аррениусовских, выбор констант в которых достаточно проблематичен. Это связано с большими расхождениями в значениях задержки воспламенения, рассчитанных по формулам различных авторов [5—7].

Разбиение реакции на два этапа не всегда возможно даже для ДВ. Например, в близких к пределу режимах детонации (галопирующий режим) при критическом инициировании детонации или при «срыве» реакции в ячейке многофронтной детонации температура за фронтом ударной волны может падать ниже температуры самовоспламенения. Для описания таких процессов нужны другие подходы.

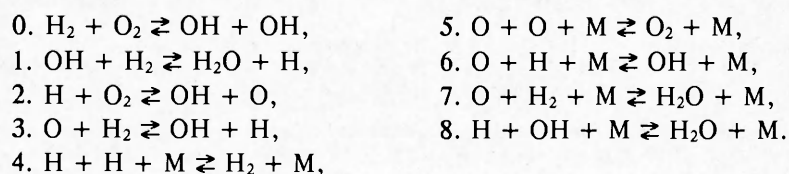
В данной работе построена приближенная модель кинетики, «сквозным» образом описывающая период индукции и тепловыделения как при высоких, так и при низких температурах.

### Общие закономерности течения реакции

Рассмотрим реакции в газовой смеси с начальным составом I:



где  $\text{Z}_i$  — символы инертных веществ. По определению мольных долей  $r_{\text{H}_2}^0 + r_{\text{O}_2}^0 + r_{\text{N}_2}^0 + \sum_i r_{\text{Z}_i}^0 = 1$ . Основными продуктами будем полагать O, H, O<sub>2</sub>, OH, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, Z<sub>i</sub> (как показали предварительные численные оценки, обобщенная модель, построенная без рассмотрения влияния NO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, тем не менее удовлетворительно описывает пределы воспламенения). В такой смеси могут протекать реакции:



В [1] отмечалось, что основной вклад в тепловыделение вносят реакции 4—8, тепловые эффекты и скорости прямых реакций для которых примерно равны между собой. Реакции 0—3 при высоких температурах в начальные моменты времени определяют период индукции, а после его завершения ведут себя квазиравновесно.

Второй предел воспламенения определяется соотношением скоростей реакций обмена 0—3, поставляющих активные центры, и скоростью гибели активных центров в объеме за счет реакций рекомбинации типа 4—8. Первый предел воспламенения определяется гибелью активных центров на стенке сосуда, а третий — теплоотводом от смеси, активными центрами в которой являются Н, О и ОН.

Рассмотрим начальную стадию цепной реакции, описываемой уравнениями прямых реакций 0—3 при «замороженных» концентрациях  $O_2$  и  $H_2$  и постоянных  $p$  и  $T$ . Решая соответствующую систему линейных дифференциальных уравнений и при не очень малых временах пренебрегая невозрастающими слагаемыми, получим

$$r_O + r_H = r_{H_2}^0 \frac{k_{+0}}{k_{+2}} \frac{1 + \lambda + \Omega_{+3}}{\Omega_{+3}} \frac{2 \exp\left(\lambda k_{+2} \frac{\rho}{\mu} r_{O_2}^0 t\right)}{4 + \frac{\lambda^3}{\Omega_{+1}\Omega_{+3}} - \lambda}, \quad (1)$$

где  $\Omega_{+1} = \frac{k_{+1} r_{H_2}^0}{k_{+2} r_{O_2}^0}$ ;  $\Omega_{+3} = \frac{k_{+3} r_{H_2}^0}{k_{+2} r_{O_2}^0}$ ;  $k_{+i}$  — константы скоростей  $i$ -х реакций;  $\rho$  — плотность газа;  $\lambda$  — положительный корень уравнения

$$\lambda^3 + (\Omega_{+1} + \Omega_{+3} + 1) \lambda^2 + \Omega_{+1}\Omega_{+3} (\lambda - 2) = 0, \quad (2)$$

который с точностью до 16 % может быть определен по упрощенной формуле:

$$\lambda \approx \frac{(8\Omega_{+1}\Omega_{+3})^{0.5}}{1 + (1 + 2\Omega_{+1}\Omega_{+3} + 4\Omega_{+1} + 4\Omega_{+3})^{0.5}} < 2$$

(за основу взяты следующие значения констант скоростей реакций [8]:  $k_{+0} = 5 \cdot 10^{-4} \sqrt{T} e^{-40/RT}$ ,  $k_{+1} = 7 \cdot 10^{-2} \sqrt{T} e^{-10/RT}$ ,  $k_{+2} = 3,2 \cdot 10^{-2} \sqrt{T} e^{-15/RT}$ ,  $k_{+3} = 2 \cdot 10^{-3} \sqrt{T} e^{-6/RT}$ , где энергии активации имеют размерность ккал/моль).

Решая неоднородную задачу с нулевыми начальными концентрациями активных центров при  $t \gg 1/(k_{+2} [O_2])$  по крайней мере для не слишком обедненных водородом смесей и при не очень высоких температурах, получим

$$\frac{[OH]}{[H]} \approx \frac{k_{+2} [O_2]}{k_{+1} [H_2]} \left( 1 + \frac{2}{1 + (1 + 8\Omega_{+3})^{0.5}} \right) < \frac{k_{+2} [O_2]}{k_{+1} [H_2]} \approx e^{-5/RT} \ll 1.$$

Легко проверить, что эта оценка будет верна и при ненулевых начальных концентрациях активных центров. Малость концентрации ОН позволяет общее число активных центров полагать равным  $[O] + [H] = [A_1]$ , т. е. одноатомные водород и кислород будем называть обобщенными активными центрами  $A_1$ .

В связи с большой скоростью реакции 1 можно полагать, что нулевая реакция производит непосредственно обобщенные активные центры. Тогда обобщенное уравнение

$$\frac{dr_{A_1}}{dt} = 2k_{+0} \frac{\rho}{\mu} r_{H_2}^0 r_{O_2}^0 + r_{A_1}^0 \lambda_1 k_{+2} \frac{\rho}{\mu} r_{O_2}^0 \quad (3)$$

будет описывать зарождение и цепное размножение активных центров практически не хуже, чем система прямых реакций 0—3.

Определим период индукции как промежуток времени, после которого течение реакций обмена можно полагать квазиравновесным. Максимум концентрации активных центров в конце периода индукции определяется в основном обратными реакциями 2 и 3, суммарная скорость которых пропорциональна произведению  $[OH] r_{A_1}$ . Реакция 1 становится квазиравновесной значительно раньше, и к концу периода индукции можно полагать:

$$[OH] \sim ([H_2O] [H])^{0.5} \sim ([H_2O] r_{A_1})^{0.5}.$$

Таким образом, при создании «сквозной» модели из правой части (3) следует вычесть скорость обобщенной обратной реакции, пропорциональной

$[\text{H}_2\text{O}]^{0.5} (r_{A_1})^{1.5}$ . Формально следует учесть и реакцию, обратную обобщенной реакции зарождения активных центров.

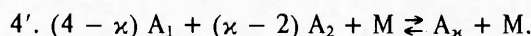
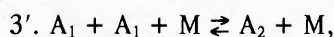
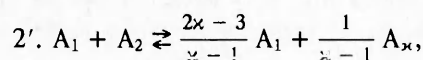
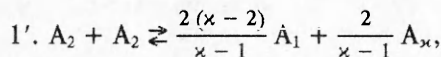
Гибель активных центров в объеме (и обратный ей процесс) можно описать обобщенными членами путем введения средних скоростей рекомбинации (диссоциации) подобно [1—4]. Так же как в [1], можно описать процесс изменения молекулярной массы и внутренней энергии. Слагаемым в (3) можно учесть гибель активных центров на стенке сосуда. На основе этих рассуждений можно конструировать приближенные уравнения. Однако это здесь не делается, а вводится в рассмотрение модельный газ, точные уравнения кинетики для которого будут играть роль приближенных для реального газа и отражать все описанные выше закономерности.

### Модельный газ

При идентификации модельного газа с каким-либо реальным достаточно проанализировать лишь входящие в газодинамические уравнения макропараметры смеси — полную внутреннюю энергию  $U$  и молекулярную массу  $\mu$ . Причем уравнения, аппроксимирующие изменения этих величин, не должны противоречить законам сохранения и второму началу термодинамики или их формальным аналогам.

Введем в рассмотрение формальные одно-, двух-, трех- и  $x$ -атомные газы  $A_1, A_2, A_3$  и  $A_x$ , состоящие из атомов типа  $A$ , причем  $2 \leq x \leq 3$ . Газ  $A_x$  в дальнейшем будет идентифицироваться с некоторой смесью двух- и трехатомных газов, взятых в соотношении  $(3 - x) : (x - 2)$ .

Пусть в смеси формальных газов  $A_1, A_2, A_3$  и  $A_x$  с азотом  $N_2$  и инертными веществами  $Z_k$ :  $r_{A_1}A_1 + r_{A_2}A_2 + r_{A_x}A_x + r_{N_2}N_2 + \sum_k r_{Z_k}Z_k$ ,  $r_{A_1} + r_{A_2} + r_{A_x} + r_{N_2} + \sum_k r_{Z_k} = 1$  возможны реакции



Азот полагается нереагирующим. Первую реакцию можно интерпретировать как зарождение активных центров  $A_1$ , вторую — как размножение активных центров по цепному механизму, третью и четвертую — как рекомбинацию или гибель активных центров в объеме. Конечный продукт брутто-реакции —  $A_x$ . Молекулярная масса смеси может быть рассчитана по формуле  $\mu = \mu_{A_1}(r_{A_1} + 2r_{A_2} + xr_{A_x}) + \mu_{N_2}r_{N_2} + \sum_i \mu_{Z_i}r_{Z_i}$ .

Из уравнений атомарного баланса следует, что величины  $\mu_{\min} = \mu / [1 + r_{A_2} + (x-1)r_{A_x}]$ ,  $\mu_{\max} = \mu / [1 - \frac{x-1}{x}r_{A_1} - \frac{x-2}{x}r_{A_2}]$ ,  $r_{N_2}/\mu$  и  $r_{Z_i}/\mu$  не меняются в ходе реакций. Величины  $\mu_{\min}$  и  $\mu_{\max}$  соответствуют минимально и максимально возможным молекулярным массам смеси, достигаемым в предельно диссоциированном ( $r_{A_2} = r_{A_x} = 0$ ) и предельно рекомбинированном ( $r_{A_2} = r_{A_1} = 0$ ) состояниях.

Полную внутреннюю энергию (включающую химическую потенциальную энергию)  $A_1, A_2$  и  $A_3$  представим в виде [9]

$$U_{A_i} = n_{A_i}RT + m_{A_i} \frac{R\Theta_{A_i}}{e^{\Theta_{A_i}/T} - 1} - D_{A_i}, \quad (4)$$

где  $i = 1, 2, 3$ ;  $n_{A_1} = 1,5$ ;  $n_{A_2} = 2,5$ ;  $n_{A_3} = 3$ ;  $m_{A_1} = 0$ ;  $D_{A_1} = 0$ . Величины  $D_{A_2}$  и  $D_{A_3}$  равны энергиям диссоциации молекул  $A_2$  и  $A_3$  на атомы,  $\Theta_{A_i}$  и  $m_{A_i}$  — характеристические температуры возбуждения и число колебательных

степеней свободы. В пределах точности модели допустимо внутренние энергии азота и инертных газов описывать аналогичными формулами, при этом  $D_{N_2} = D_{Z_i} = m_{Z_i} = 0$ ,  $n_{Z_i} = 1,5$ ,  $n_{N_2} = 2,5$ ,  $m_{N_2} = 1$ ,  $\Theta_{N_2} = 3340$  К.

Полную внутреннюю энергию формального газа  $A_x$  представим в виде

$$U_{A_x} = (3 - x) U_{A_2} + (x - 2) U_{A_3}. \quad (5)$$

Тогда полная внутренняя энергия смеси будет описываться выражением

$$U = r_{A_1} U_{A_1} + [r_{A_2} + (3 - x) r_{A_x}] U_{A_2} + (x - 2) r_{A_x} U_{A_3} + r_{N_2} U_{N_2} + \sum_i r_{Z_i} U_{Z_i}. \quad (6)$$

Газовую смесь полагаем идеальным газом:  $p/\rho = RT/\mu$ .

Соответствующие модельной системе реакций точные уравнения кинетики запишем в виде системы двух уравнений относительно  $r_{A_1}$  и  $\mu$ :

$$\begin{aligned} \frac{dr_{A_1}}{dt} = & \frac{2(x-2)}{x-1} W_1 \frac{\rho}{\mu} \left( r_{A_2}^2 - K_{p1} r_{A_1}^{x-1} r_{A_x}^2 \right) + \\ & + \frac{x-2}{x-1} W_2 \frac{\rho}{\mu} \left( r_{A_1} r_{A_2} - K_{p2} r_{A_1}^{x-1} r_{A_x} \right) - \\ & - (2 - r_{A_1}) W_3 \frac{\rho^2}{\mu^2} \left( r_{A_1}^2 - \frac{K_{p3}}{\rho} r_{A_2} \right) - \\ & - (4 - x - r_{A_1}) W_4 \frac{\rho^2}{\mu^2} \left( r_{A_1}^{4-x} r_{A_2}^{x-2} - \frac{K_{p4}}{\rho} r_{A_x} \right) + \frac{r_{A_1}}{\mu} \frac{d\mu}{dt}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{d\mu}{dt} = W_3 \frac{\rho^2}{\mu} \left( r_{A_1}^2 - \frac{K_{p3}}{\rho} r_{A_2} \right) + W_4 \frac{\rho^2}{\mu} \left( r_{A_1}^{4-x} r_{A_2}^{x-2} - \frac{K_{p4}}{\rho} r_{A_x} \right). \quad (8)$$

Величины  $r_{A_2}$ ,  $r_{A_x}$ ,  $r_{N_2}$  и  $r_{Z_i}$  могут быть выражены через  $r_{A_1}$  и  $\mu$ :

$$\begin{aligned} r_{A_2} &= \frac{x}{x-2} \left( 1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}} - \frac{x-1}{x} r_{A_1} \right), \\ r_{A_x} &= \frac{1}{x-1} \left( \frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1 - r_{A_2} \right), \\ r_{N_2} &= \frac{\mu}{\mu_0} - r_{N_2}^0, \quad r_{Z_i} = \frac{\mu}{\mu_0} r_{Z_i}^0, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $\mu_0$ ,  $r_{N_2}^0$ ,  $r_{Z_i}^0$  — молекулярная масса и относительные концентрации азота и инертных веществ в начальном состоянии смеси соответственно.

Из второго начала термодинамики, конкретно из условия минимальности термодинамического потенциала в условиях химического равновесия при заданных  $p$  и  $T$ , следует, что представление внутренней энергии компонентов смеси с точностью до множителя определяет зависимость констант равновесия  $K_{pj}$  реакций от температуры (закон действующих масс):

$$K_{pj} = e^{\sum v_{ij} \xi_i} p_*^i \left( \frac{T}{T_*} \right)^{\sum v_{ij}} e^{\frac{1}{R} \int_{T_*}^T \frac{\sum v_{ij} U_i}{T^2} dT},$$

где  $v_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты веществ  $i$  в реакции  $j$ ;  $\xi_i$  — химические постоянные веществ;  $p_*$ ,  $T_*$  — произвольные постоянные давление и температура, служащие для обезразмеривания химических постоянных. Применяв эту формулу к модельной системе реакций и полагая без ограничения общности  $\zeta_{A_1} = 0$ , получим

$$\begin{aligned} K_{p2} = & e^{\xi_{A_2} - \frac{1}{x-1} \xi_{A_x}} \left[ \left( \frac{T}{T_*} \right)^{0,5} \left\{ \frac{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{A_2}}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{A_2}}{T_*}\right)} \right\}^{-2m_2} \left\{ \frac{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{A_3}}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{A_3}}{T_*}\right)} \right\} \right] \times \\ & \times \exp \left\{ \frac{2D_{A_2} - D_{A_3}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_*} \right) \right\}^{\frac{x-2}{x-1}}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$K_{p3} = e^{-\xi_{A2}} p^* \left( \frac{T}{T^*} \right)^{1,5} \left\{ \frac{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{A2}}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{A2}}{T^*}\right)} \right\}^{m_2} \exp \left\{ -\frac{D_{A2}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T^*} \right) \right\},$$

$$K_{p1} = K_{p2}^2, \quad K_{p4} = K_{p3} K_{p2}^{\kappa-1}.$$

По аналогии с представлением энергии положим:

$$\xi_{A\kappa} = (3 - \kappa) \xi_{A2} + (\kappa - 2) \xi_{A3}. \quad (11)$$

Таким образом, модель кинетики для формального газа сводится к уравнениям (7) и (8) относительно  $r_{A1}$  и  $\mu$  и формулам (4)–(6), (9)–(11), с помощью которых можно рассчитать эволюцию всех концентраций и внутренней энергии. Идентификация с реальным газом может быть осуществлена путем подбора постоянных величин  $\kappa$ ,  $\mu_{\min}$ ,  $\mu_{\max}$ ,  $m_{A2}$ ,  $m_{A3}$ ,  $\Theta_{A2}$ ,  $\Theta_{A3}$ ,  $D_{A2}$ ,  $D_{A3}$ ,  $\xi_{A2}$ ,  $\xi_{A3}$ ,  $p^*$ ,  $T^*$ , констант скоростей реакций  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$ ,  $W_4$  и значений  $\mu_0$ ,  $r_{A1}^0$ ,  $r_{N2}^0$ ,  $r_{Z4}^0$ .

### Идентификация модельного газа с водородно-кислородной смесью

Рассмотрим водородно-кислородную смесь с добавками азота и инертных газов, которая в исходном (или условно исходном) состоянии имела состав I. Этот состав характеризуется константами: показателем стехиометрии  $\alpha = \frac{r_{H2}^0}{2r_{O2}^0}$  и молекулярными массами в исходном, предельно диссоциированном и предельно рекомбинированном состояниях:

$$\mu_0 = r_{H2}^0 \mu_{H2} + r_{O2}^0 \mu_{O2} + r_{N2}^0 \mu_{N2} + \sum_i r_{Zi}^0 \mu_{Zi},$$

$$\mu_{\min} = \mu_0 / (1 + r_{H2}^0 + r_{O2}^0),$$

$$\mu_{\max} = \min [\mu_0 / (1 - r_{O2}^0), \mu_0 / (1 - 0,5r_{H2}^0)].$$

Здесь, как и ранее, азот предполагается не реагирующим. Отметим, что

$$\frac{r_{H2}^0}{r_{H2}^0 + r_{O2}^0} = \frac{2\alpha}{2\alpha + 1}, \quad \frac{r_{O2}^0}{r_{H2}^0 + r_{O2}^0} = \frac{1}{2\alpha + 1}.$$

Чтобы величины  $\mu_0$ ,  $\mu_{\min}$  и  $\mu_{\max}$  в реальном и модельном газах совпадали, необходимо положить:

$$\mu_{A1} = \frac{1}{2} \left( \frac{r_{H2}^0 \mu_{H2} + r_{O2}^0 \mu_{O2}}{r_{H2}^0 + r_{O2}^0} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{2\alpha}{2\alpha + 1} \mu_{H2} + \frac{1}{2\alpha + 1} \mu_{O2} \right),$$

$$\kappa = 2 + \min \left( \frac{1}{\alpha}, \frac{2\alpha}{\alpha + 1} \right), \quad (12)$$

$$r_{A2}^0 = r_{H2}^0 + r_{O2}^0, \quad r_{A1}^0 = r_{A\kappa}^0 = 0.$$

Чтобы совпадали химические потенциальные энергии реального и модельного газов в исходном, предельно диссоциированном и предельно рекомбинированном состояниях, необходимо положить

$$D_{A2} = \frac{2\alpha}{2\alpha + 1} D_{H2} + \frac{1}{2\alpha + 1} D_{O2}, \quad D_{A3} = D_{H2O} + \frac{\alpha - 1}{2\alpha + 1} [D_{H2} - D_{O2}]. \quad (13)$$

Для справки приведем значения энергий диссоциации [10]:  $D_{H2} = 432,068$  кДж/моль,  $D_{O2} = 493,566$  кДж/моль,  $D_{H2O} = 917,764$  кДж/моль. Внутренние энергии водорода, кислорода и воды с точностью ~2% описываются формулами типа (4), при этом [9–11]  $n_{H2} = n_{O2} = 2,5$ ,  $n_{H2O} = 3$ ,

$m_{O_2} = m_{H_2} = 1,5$ ,  $m_{H_2O} = 3,3$ ,  $\Theta_{H_2} = 6200$  К,  $\Theta_{O_2} = 3300$  К,  $\Theta_{H_2O} = 4000$  К.  
Логично положить

$$m_{A_2} = 1,5, \quad m_{A_3} = 3,3, \quad n_{A_2} = 2,5, \quad n_{A_3} = 3, \quad (14)$$

$$\Theta_{A_2} = \frac{2\alpha}{2\alpha + 1} \Theta_{H_2} + \frac{1}{2\alpha + 1} \Theta_{O_2}, \quad \Theta_{A_3} = \Theta_{H_2O}.$$

Как показывают численные оценки, такое представление характеристической температуры приводит к погрешности вычисления колебательной энергии не более 4 %.

Аппроксимируя константы равновесия реакций  $2O \rightleftharpoons O_2$ ,  $2H \rightleftharpoons H_2$ ,  $O + 2H \rightleftharpoons H_2O$  с помощью формул (10) и для увеличения точности выбирая значения  $p_* = 1$  атм,  $T_* = 4000$  К, при которых все концентрации имеют один порядок величины, получим  $\xi_O = \xi_{H_2} = 0$ ,  $\xi_{O_2} = 0,78$ ,  $\xi_{H_2} = 0,92$ ,  $\xi_{H_2O} = 0,71$ . Тогда для модельного газа при сохранении указанных значений  $p_*$  и  $T_*$  положим

$$\xi_{A_2} = \frac{2\alpha}{2\alpha + 1} \xi_{H_2} + \frac{1}{2\alpha + 1} \xi_{O_2}, \quad \xi_{A_3} = \xi_{H_2O}. \quad (15)$$

Период индукции (зарождение и размножение активных центров) при высоких температурах в водородно-кислородной смеси в основном определяется прямыми реакциями 0—3.

Для модельного газа период индукции при высоких температурах описывается реакциями 1' и 2'. Для не очень малых  $t$  имеем

$$r_{A_1} = r_{A_2}^0 \frac{2W_1}{W_2} \exp \left( \frac{x-2}{x-1} W_2 \frac{p}{\mu} r_{A_2}^0 t \right).$$

Идентифицируя  $r_{A_1}$  с суммой  $r_H + r_O$  (формула (1)), получим

$$W_2 = \frac{x-1}{x-2} k_{+2} \frac{\lambda}{2\alpha + 1}, \quad (16)$$

$$\bar{W}_1 = \frac{x-1}{x-2} k_{+0} \frac{1 + \lambda + \Omega_{+3}}{\Omega_{+3}} \frac{2\lambda}{4 + \frac{\lambda^3}{\Omega_{+1}\Omega_{+3}} - \lambda} \frac{\alpha}{(2\alpha + 1)^2}.$$

Рекомбинация одноатомных веществ в реальном газе идет за счет прямых реакций 4—6. Скорость этих реакций можно описать уравнением

$$\frac{d \frac{p}{\mu} (r_O + r_H)}{dt} = -2 \frac{p^2}{\mu} (k_{+4} r_H^2 + k_{+5} r_O r_H + k_{+6} r_O^2). \quad (17)$$

При большой степени диссоциации ( $\mu \approx \mu_{\min}$ )

$$r_H \approx \frac{2\mu_{\min}}{\mu_0} r_{H_2}, \quad r_O \approx \frac{2\mu_{\min}}{\mu_0} r_{O_2}. \quad (18)$$

В тех же условиях для модельного газа

$$r_{A_1} \approx \frac{2\mu_{\min}}{\mu_0} r_{A_2}^0, \quad \frac{d \frac{p}{\mu} r_{A_1}}{dt} = -2 \frac{p^2}{\mu} W_3 r_{A_1}^2. \quad (19)$$

Сравнивая (17), (18) и (19), получим

$$W_3 = \frac{1}{(2\alpha + 1)^2} (4\alpha^2 k_{+4} + 2\alpha k_{+5} + k_{+6}). \quad (20)$$

Скорость производства  $A_1$  за счет диссоциации  $H_2O$  пропорциональна  $(k_{-7} + k_{-8}) r_{H_2O}$  или  $(4-x) W_{-4} r_{A_3} = W_{-4} r_{A_3} (4-x)/(x-2)$ . Отсюда  $W_4 = W_{-4} p \mu / \rho K_{p4} = (k_{-7} + k_{-8}) (x-2) p \mu / (4-x) \rho K_{p4}$ .

Таким образом, обобщенная модель кинетики включает уравнения (7) и (8) относительно  $r_{A_1}$  и  $\mu$  и соотношения (2), (4)—(6), (9)—(16), (20), с помощью которых можно рассчитать эволюцию остальных обобщенных

концентраций и внутренней энергии смеси во времени. При высоких температурах, когда реакции обмена выходят на квазиравновесие, предложенная обобщенная модель позволяет рассчитывать и реальные концентрации реагирующих компонентов ([1]).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Ю. А. Модель кинетики химических реакций при высоких температурах // ФГВ.— 1978.— 14, № 1.— С. 73—76.
2. Николаев Ю. А., Фомин П. А. О расчете равновесных течений химически реагирующих газов // Там же.— 1982.— 18, № 1.— С. 66—72.
3. Николаев Ю. А., Фомин П. А. Приближенное уравнение кинетики в гетерогенных системах типа газ — конденсированная фаза // Там же.— 1983.— 19, № 6.— С. 49—58.
4. Николаев Ю. А., Зак Д. В. Согласование моделей химических реакций в газах со вторым началом термодинамики // Там же.— 1988.— 24, № 4.— С. 87—90.
5. White D. R. Density induction times in very lean mixtures of  $D_2$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_2$  and  $C_2H_4$  with  $O_2$  // 11th Symp. (Int.) on Combustion. The Combust. Inst.— 1967.— P. 147—154.
6. Солоухин Р. И. Ударные трубы для физико-химических исследований.— Новосибирск: Наука, 1966.
7. Strehlow R. A., Mauer R. E., Rajan S. Transverse waves in detonation: 1. Spacing in the hydrogen-oxygen systems // AIAA J.— 1969.— 7, N 2.— P. 323—328.
8. Щетинков Е. С. Физика горения газов.— М.: Наука, 1965.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко.— М.: Наука, 1978.— Т. 1, кн. 2.
11. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений.— М.: Наука, 1966.

630090, г. Новосибирск,  
Институт гидродинамики  
им. М. А. Лаврентьева СО РАН

Поступила в редакцию 22/1 1993,  
после доработки — 8/VI 1993

УДК 536.46

Д. А. Гарколь, П. Ю. Гуляев, В. В. Евстигнеев,  
А. Б. Мухачев

### НОВАЯ МЕТОДИКА ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЯРКОСТНОЙ ПИРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СВС

Предложена новая методика высокоскоростной яркостной пирометрии для исследований процессов СВ-синтеза, допускающая временное разрешение порядка 1 мкс. Апробация методики показала, что высокое временное разрешение позволяет выявить ранее не описанные детали тонкой структуры волн горения.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в гетерогенных конденсированных системах представляет собой метод получения целевых продуктов в процессе протекания экзотермической реакции (или, как правило, совокупности реакций), распространяющейся по пространству реакционной системы дисперсных компонентов в волновом либо объемном режиме [1]. Сложный характер СВС как физико-химического явления обусловил развитие комплекса экспериментальных и теоретических методов, направленных на изучение условий и режимов протекания реакций, установление закономерностей и механизма формирования продуктов различных классов. Исторически доминирует при рассмотрении СВС-процессов феноменологический подход, при котором главный акцент делался прежде всего на изучении методически достаточной совокупности термокинетических параметров протекания реакций, основной для построения формальных моделей горения.

Известно, что в реальных дисперсных системах законы взаимодействия отличаются от классической гомогенной кинетики. Это отличие обусловлено гетерогенностью среды, так как высокие температуры плавления исходных

© Д. А. Гарколь, П. Ю. Гуляев, В. В. Евстигнеев, А. Б. Мухачев, 1993.