

В [9] получено $Re_m = 1,4 \cdot 10^2$ для пропановоздушной смеси, что снова количественно подтверждает сделанный выше вывод об эффективном стабилизирующем влиянии изменения ширины зоны пламени. Последнее имеет место как в случае быстрогорящей, так и в случае медленногорящей смеси. Предложенный интегральный метод исследования линейной гидродинамической устойчивости ламинарного пламени не позволяет детально рассчитать периодическую структуру ячеек подобно [13], однако дает возможность оценить их средний размер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трошин Я. К., Щелкин К. И. // Изв. АН СССР. ОТН.— 1955— № 9.— С. 160—166.
2. Щелкин К. И., Трошин Я. К. Газодинамика горения.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.
3. Гуссак Л. А., Спринчина Е. И., Щелкин К. И. Исследование устойчивости фронта нормального пламени // ФГВ.— 1968.— 4, № 3.— С. 358—366.
4. Ландау Л. Д. // ЖЭТФ.— 1944.— 4, № 6.— С. 240—244.
5. Ягодкин В. И. // Изв. АН СССР. ОТН.— 1955.— № 7.— С. 101—108.
6. Eckhaus W. J. // Fluid Mech.— 1961.— 10.— P. 80—100.
7. Einbinder H. J. // Chem. Phys.— 1953.— 21.— P. 480—489.
8. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
9. Асланов С. К. // Прикладная механика.— 1968.— 4, № 9.— С. 112—116.
10. Лазарев П. П., Плешанов А. С. Линейная устойчивость ламинарного фронта пламени // ФГВ.— 1980.— 16, № 6.— С. 45—53.
11. Novick-Cohen A., Sivashinsky G. I. // Combust. Sci. and Technol.— 1986.— 46, N 1—2.— P. 109—111.
12. Sivashinsky G. I., Clavin P. // J. Phys.— 1987.— 48, N 2.— P. 193—198.
13. Минаев С. С., Бабкин В. С. Стационарная периодическая структура пламени с конечной амплитудой ячеек // ФГВ.— 1987.— 23, № 2.— С. 49—57.
14. Минаев С. С., Рогоза Б. Е. О возможности стационарной стабилизации диффузионно-тепловой неустойчивости пламени // Там же.— 1988.— 24, № 4.— С. 31—34.
15. Игнатъев С. М., Петухов Ю. И. Нелинейный анализ ячейки структуры фронта пламени с учетом гидродинамических и диффузионно-тепловых процессов // Там же.— 1989.— 25, № 5.— С. 58—62.
16. Седов Л. И. Механика сплошной среды.— М.: Наука, 1983.— Т. 1.
17. Лойцянский Л. Г. Механика сплошной среды.— М.: Наука, 1973.
18. Асланов С. К. Критерий неустойчивости медленного горения газовых смесей // ФГВ.— 1965.— 1, № 3.— С. 75—82.
19. Гутер Р. С., Овчинский Б. В. Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта.— М.: Наука, 1970.

г. Одесса

Поступила в редакцию 9/II 1990,
после доработки — 10/I 1991

УДК 541.126

В. Я. Басевич, В. И. Веденеев

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ АММИАКА

Проведены расчеты распространения ламинарного пламени аммиака на основе детального кинетического механизма в одномерном приближении. Расчетные скорости распространения пламени удовлетворительно описывают эксперимент по атмосферным воздушным и кислородным пламенем аммиака. Для последних сделано сопоставление и найдено удовлетворительное согласие расчетных и опытных значений концентраций ряда продуктов.

К настоящему времени завершается начальный этап в построении кинетических механизмов горения с участием простых молекул топлива и окислителя. Стало возможным проведение детальных кинетических расчетов ламинарных пламен. Следующим этапом должен быть тщательный анализ отдельных элементарных актов реакции, отбор действительно реализующихся каналов взаимодействия и повышение точности оценки констант скоростей. Такие меры позволят вместо получаемых сейчас качественных оценок различных характеристик пламени, в том числе

экохимических, перейти к количественно точным априорным расчетам. Это относится и к системе атомов Н — N — O, для которой простейшей парой горючее — окислитель является аммиак — кислород.

Исследования окисления аммиака в пламенах [1, 2] наметили основные черты механизма его горения. Он получил дальнейшее развитие в многочисленных последующих работах (см., например, [3—5]). В [6] на основе детального кинетического механизма окисления аммиака сделан вывод о важной роли атомов N в образовании экологически нежелательного продукта — NO из азота топлива. Аналогичное заключение сделано в [7]. В [8—10] получены данные по реакции атомов азота с аммиаком и водородом. В литературе появились и другие важные сведения, относящиеся к радикальным реакциям окисления аммиака. Учет этих данных позволяет надеяться на возможные уточнения в механизме горения аммиака, и это было целью настоящей работы.

В большинстве практических случаев аммиак горит в условиях одновременного протекания химических реакций, тепло- и массообмена. По-видимому, наиболее универсальная модель этого процесса — ламинарное распространение пламени. Система дифференциальных уравнений, приближенно описывающих распространение ламинарного пламени [11], имеет следующий вид:

$$\frac{d}{dx} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} - u_n \rho_0 \frac{dcT}{dx} + \sum_{ij} w_{ij} h_{ij} = 0,$$

$$\frac{d}{dx} D_j \rho \frac{d(n_j/\rho)}{dx} - u_n \rho_0 \frac{d(n_j/\rho)}{dx} + \sum_j w_{ij} = 0,$$

где $j = 1, 2, \dots, m$ (m — число реагирующих веществ); x — координата; T — температура; $\lambda = \lambda_0 (T/T_0)^{\gamma_1}$ — коэффициент молекулярной теплопроводности (индекс нуль относит параметр к начальным условиям); u_n — ламинарная скорость распространения пламени; n_j — концентрация j -го компонента химической реакции; $\rho = \rho_0 \cdot (T_0/T) \cdot (p/p_0)$ — плотность; p — давление; $c = c_1 + c_2 T$ — теплоемкость; w_{ij} , h_{ij} — скорость и теплота реакции i -го элементарного акта с участием j -го компонента; $D_j = D_0 (T/T_0)^{\gamma_2} \cdot (p_0/p)$ — коэффициент молекулярной диффузии; c_1 , c_2 , γ_1 , γ_2 — константы.

Граничные условия задаются на конечном интервале (0, 1)

$$\begin{aligned} dT/dx &= u_n \rho_0 (cT - c_0 T_0) / \lambda, \quad d(n_j/\rho)/dx = \\ &= u_n \rho_0 ((n_j/\rho) - (n_{j0}/\rho_0)) / \rho D_j, \quad c_0 = c(T_0) \quad \text{при } x = 0, \\ \frac{dT}{dx} &= 0, \quad \frac{d(n_j/\rho)}{dx} = 0 \quad \text{при } x = 1. \end{aligned}$$

Для расчетов кинетического механизма окисления аммиака взят практически без изменений из [6, 12] (табл. 1). В [12] приведены ссылки по константам, которых нет в табл. 1, кроме оговоренных ниже.

Уточнение кинетического механизма состояло: 1) в изменении аргениусовских параметров констант скоростей реакций (36), (49) по данным [8, 9], (30) по данным [13]; 2) во введении вероятных реакций (55), (54), (56), (62), (60), (61) [8—10], (57), (58), (59) [14], (52) и (53). Скорость процесса (52) принята на основании приближенной оценки. Несмотря на многочисленные исследования значения констант скоростей важных каналов реакций (26) и (53) в настоящее время известны с недостаточной точностью и главным образом в области низких температур. В настоящих расчетах значение суммарной константы скорости $k_{\Sigma} = k_{26} + k_{53}$ принято с учетом данных [15], полученных в интервале температур 295—620 К. В этой работе кроме k_{Σ} определялся коэффициент $\beta = k_{53}/k_{\Sigma}$, который, согласно многочисленным оценкам, увеличивается с ростом температуры. Здесь принимали также, что $k_{53} = \beta k_{\Sigma}$

Таблица 1

Механизм горения аммиака

Реакция	$\frac{\text{ккал}}{\text{л, моль}}$	Прямая		Обратная	
		A, моль, л, с	E, ккал/моль	A, моль, л, с	E, ккал/моль
1	2	3	4	5	6
1. $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	15	$2,16 \cdot 10^5 T^{1,51}$	3,42	$1,01 \cdot 10^6 T^{1,51}$	18,5
2. $\text{OH} + \text{O} = \text{H} + \text{O}_2$	17	$2,75 \cdot 10^{12} T^{-0,816}$	-0,09	$5,13 \cdot 10^{13} T^{-0,816}$	16,5
3. $\text{OH} + \text{H} = \text{O} + \text{H}_2$	2	$6,9 \cdot 10^9$	7,04	$1,5 \cdot 10^{10}$	8,9
4. $\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	17	$6 \cdot 10^5 T^{1,27}$	0	$6,3 \cdot 10^6 T^{1,27}$	16,9
5. $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	103	$2,04 \cdot 10^{10} T^{-0,31}$	0	$1,05 \cdot 10^{17} T^{-1,31}$	105,0
6. $\text{O} + \text{O} + \text{M} = \text{O}_2 + \text{M}$	118	$3,6 \cdot 10^9 T^{-1,64}$	0	$1,55 \cdot 10^{17} T^{-1,64}$	120,0
7. $\text{OH} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	118	$3,6 \cdot 10^{10}$	0	$8,3 \cdot 10^{14}$	
8. $\text{O} + \text{H} + \text{M} = \text{OH} + \text{M}$	101	$4,7 \cdot 10^9$	0	$1 \cdot 10^{13}$	104,0
9. $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	56	$6 \cdot 10^9$	0	$1,1 \cdot 10^{10}$	56,0
10. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	47	$4,14 \cdot 10^9$	0	$5,7 \cdot 10^{12}$	48,8
11. $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	37	$2 \cdot 10^{10}$	0	$1,62 \cdot 10^9$	37,6
12. $\text{O} + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{OH}$	54	$6 \cdot 10^{10}$	0	$9,43 \cdot 10^{10}$	54,0
13. $\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	71	$6 \cdot 10^9$	0	$9,9 \cdot 10^{10}$	71,2
14. $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	54	$6 \cdot 10^8$	0	$5,28 \cdot 10^8$	54,4
15. $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	31	$1,75 \cdot 10^9$	0,32	$1,88 \cdot 10^9$	31,1
16. $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	66	$7,05 \cdot 10^9$	4,2	$6,4 \cdot 10^8$	72,6
17. $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	50	$1,61 \cdot 10^8$	-9,6	$4,07 \cdot 10^{13}$	42,0
18. $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	85	$2,8 \cdot 10^{10}$	6,4	$4,77 \cdot 10^{10}$	91,4
19. $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	16	$7 \cdot 10^9$	4,2	$1,6 \cdot 10^9$	20,0
20. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	40	$2,3 \cdot 10^8$	1,16	$3,8 \cdot 10^9$	41,5
21. $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{OH}$	14	$2,8 \cdot 10^{10}$	6,4	$2,89 \cdot 10^9$	20,4
22. $\text{NH}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{NH}_3 + \text{M}$	104	$3,2 \cdot 10^5 T$	-15	$1,2 \cdot 10^{13}$	91,0
23. $\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{NH}_3 + \text{O}_2$	56,5	$2,5 \cdot 10^8$	-1,4	$6,9 \cdot 10^9$	56,0
24. $\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{NH}_3 + \text{O}$	2,5	$1,26 \cdot 10^8$	2,9	$3,1 \cdot 10^9$	6,1
25. $\text{NH}_2 + \text{O} = \text{HNO} + \text{H}$	25	$6 \cdot 10^8$	0	$3,8 \cdot 10^9$	25,0
26. $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	120	$1,25 \cdot 10^{18} T^{-3,2}$	0	$1,6 \cdot 10^{19} T^{-3,2}$	122,0
27. $\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NH}$	15	$6 \cdot 10^{10}$	10	$4,3 \cdot 10^{11}$	25,0
28. $\text{NH}_2 + \text{NH} = \text{NH}_3 + \text{N}$	21	$6 \cdot 10^{10}$	4	$2,8 \cdot 10^{12}$	26,0
29. $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	14,5	$3,2 \cdot 10^9$	1,84	$2 \cdot 10^9$	15,6
30. $\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$	0	$3,6 \cdot 10^9$	9	$8,1 \cdot 10^{10}$	14,5
31. $\text{HNO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	69	$6 \cdot 10^8$	0	$1,3 \cdot 10^9$	70,0
32. $\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{OH}$	93	$1 \cdot 10^9$	0	$6,6 \cdot 10^9$	94,0
33. $\text{HNO} + \text{O} = \text{NO} + \text{OH}$	52	$6 \cdot 10^9$	0	$1,3 \cdot 10^9$	53,0
34. $\text{NH} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{OH}$	50	$5,1 \cdot 10^8$	0	$3,1 \cdot 10^6$	50,0
35. $\text{NH} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2$	69	$1,6 \cdot 10^8 T^{0,56}$	1,5	$2,5 \cdot 10^9 T^{0,56}$	70,0
36. $\text{NH} + \text{H} = \text{N} + \text{H}_2$	20	$1,2 \cdot 10^{10}$	4,2	$5,3 \cdot 10^{10}$	25,0
37. $\text{NH} + \text{O} = \text{N} + \text{OH}$	18	$6 \cdot 10^{10}$	5	$1,1 \cdot 10^{11}$	24,0
38. $\text{HNO} + \text{H} = \text{NO} + \text{H}_2$	55	$6 \cdot 10^{10}$	0	$2,8 \cdot 10^{10}$	55,0
39. $\text{NH} + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{N}$	6,3	$6 \cdot 10^{10}$	8	$3,9 \cdot 10^{11}$	15,0
40. $\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$	8	$8,7 \cdot 10^8$	0	$6 \cdot 10^9$	8,0
41. $\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$	29	$2,9 \cdot 10^{10}$	0	$3,5 \cdot 10^8$	29,4
42. $\text{NO} + \text{O} + \text{M} = \text{NO}_2 + \text{M}$	72	$5,8 \cdot 10^4 T$	-8,6	$1,1 \cdot 10^{13}$	65,0
43. $\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{O}_2$	46	$1 \cdot 10^{10}$	0,6	$2,2 \cdot 10^9$	46,0
44. $\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 = \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	26	$4,9 T$	-0,6	$4 \cdot 10^9$	27,0
45. $\text{NO} + \text{NO}_3 = \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	23	$1,5 \cdot 10^7$	1,3	$7,8 \cdot 10^8$	24,0
46. $\text{NO}_3 + \text{O} + \text{M} = \text{NO}_3 + \text{M}$	49	$2,8 \cdot 10^7 T$	-7,8	$1 \cdot 10^{14}$	43,0
47. $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{NO}_3 + \text{M}$	3	$7,65 T$	-1,7	$1,2 \cdot 10^8$	3,2
48. $\text{N} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}$	75	$2,75 \cdot 10^9$	0,5	$1,26 \cdot 10^{10}$	75,5

1	2	3	4	5	6
49. $N + O_2 = NO + O$	32	$1 \cdot 10^{10}$	7,5	$2 \cdot 10^9$	39,4
50. $NO + NO = N_2 + O_2$	43	$1,35 \cdot 10^{11}$	75,6	$2,63 \cdot 10^{12}$	119,0
51. $N + OH = NO + H$	49	$1,33 \cdot 10^{11} T^{-0,25}$	0	$5 \cdot 10^{11} T^{-0,25}$	48,5
52. $O + NH = H + NO$	67	$6 \cdot 10^9$	0	$4,4 \cdot 10^{10}$	66,5
53. $NH_2 + NO = N_2 + OH + H$	3	$6,2 \cdot 10^{15} T^{-2,2}$	1	$3,3 \cdot 10^8 T^{-1,2}$	4,0
54. $H + NH_2 = NH + H_2$	13	$6 \cdot 10^9$	8,1	$3,8 \cdot 10^9$	21,0
55. $NH + NH_3 = N_2H_4$	47	$6 \cdot 10^9$	0	$9,2 \cdot 10^{18} T^{-1}$	40,0
56. $NH_2 + N = N_2 + H_2$	155	$6 \cdot 10^9$	0	$1,1 \cdot 10^{11}$	154,0
57. $NH_2 + O_2 = HNO + OH$	8	$1,6 \cdot 10^{10}$	28,4	$7,9 \cdot 10^9$	37,0
58. $HO_2 + NO = O_2 + HNO$	1	$4,5 \cdot 10^8$	0	$3,2 \cdot 10^9$	3,0
59. $H + NO + M = HNO + M$	48	$3 \cdot 10^6 T$	0	$3,2 \cdot 10^{13}$	48,0
60. $N + N_2H_3 = H + NH_2 + N_2$	68	$6 \cdot 10^9$	0	$3 \cdot 10^8 T$	71,5
61. $N + H_2 = NH_2$	70	$1,33 \cdot 10^{10}$	11,1	$2,5 \cdot 10^{16} T^{-1}$	82,5
62. $N + NH_3 = N_2H_3$	53	$4,85 \cdot 10^{10}$	9,6	$1 \cdot 10^{18} T^{-1}$	58,0

и $k_{26} = (1 - \beta)k_s$, а вид зависимости $\beta(T)$ аппроксимировали эмпирической зависимостью $\beta = \exp(-E_{53}/RT)$. Значение E_{53} подбирали расчетным путем для температур, соответствующих горению (см. ниже). Указанные в таблице конкретные значения кинетических параметров A и E для процессов (26) и (53) соответствуют указанным выше закономерностям. Скорости обратных реакций рассчитывались по скоростям прямых реакций и константам равновесия [16].

Значения коэффициентов диффузии при $T = 293$ К и $p = 1$ ата взяты по литературным данным или оценены:

Вещество	D_0 , см ² /с	Вещество	D_0 , см ² /с	Вещество	D_0 , см ² /с	Вещество	D_0 , см ² /с
ОН	0,26	H ₂ O	0,27	O ₂	0,22	N	0,34
H	1,06	H ₂ O ₂	0,22	NO ₃	0,18	NH ₃	0,33
O	0,29	NH	0,35	NO ₂	0,20	N ₂ H ₄	0,22
HO ₂	0,26	NH ₂	0,34	N ₂	0,24	N ₂ H ₃	0,23
H ₂	0,78	HNO	0,23	NO	0,23		

Коэффициенты, входящие в формулу теплоемкости, брали в соответствии с составом смеси и температурами в начале и конце зоны горения. Коэффициенты теплопроводности — по справочным данным в зависимости от состава смеси, $\gamma_1 = 0,67$ и $\gamma_2 = 1,67$. Для решения системы дифференциальных уравнений применяли стандартную программу [17]. Рассматривались пламена при атмосферном давлении и начальной температуре 293 К.

Первая серия расчетов проведена применительно к горению воздушных смесей аммиака (табл. 2, варианты 1—5). Цель расчетов этой серии состояла в проверке приемлемости принятой кинетической схемы, констант скоростей реакций и подбор значения $\beta(E_{53})$ на основании сопоставления расчетных и опытных скоростей ламинарного распространения пламени u_n . В таких расчетах в общем нельзя предполагать точность выше определяемой множителем 2—3, поскольку точность констант скоростей элементарных актов невысока.

На рис. 1 сопоставлены опытные [18] (точки) и расчетные (линия) величины u_n . Значения u_n в [19] близки к определенным в [18]. Видно, что между расчетом и опытом получено удовлетворительное соответствие. Имеются еще экспери-

Таблица 2

Вариант	Начальный состав, %			α^*
	(NH ₃) ₀	(O ₂) ₀	(N ₂) ₀	
1	17,8	17,2	65	1,29
2	19,5	16,8	63,7	1,15
3	21,9	16,5	61,6	1
4	24,0	15,9	60,1	0,88
5	27,0	15,4	57,6	0,75
6	47,2	52,8	0	1,50
7	58,6	29,3	12,1	0,67

* α — коэффициент избытка окислителя.

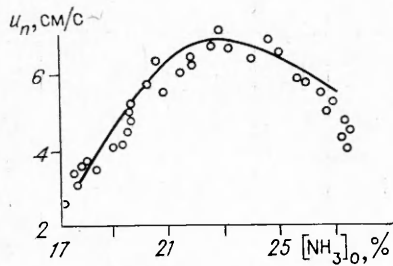


Рис. 1. Ламинарная скорость распространения пламени для смесей аммиака с воздухом в зависимости от состава смеси.

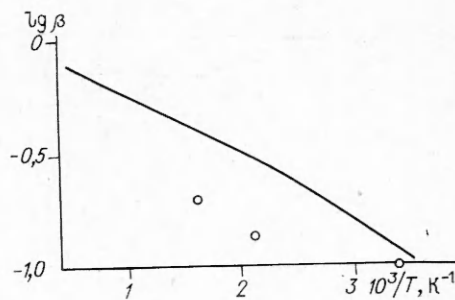


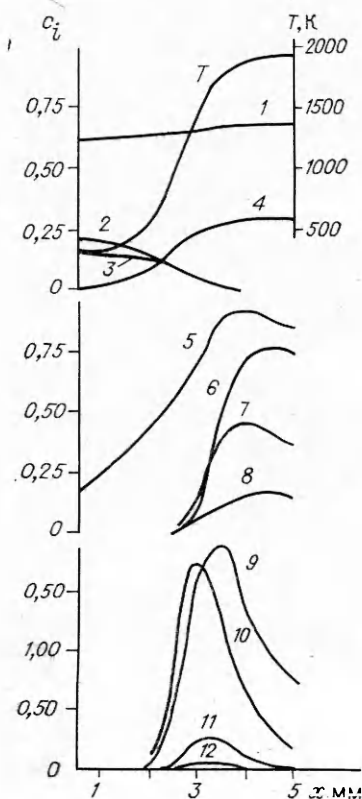
Рис. 2. Зависимость коэффициента β от температуры (линия соответствует $E_{53} = 1$ ккал/моль).

ментальные значения u_n [20], которые заметно выше, но в указанной работе не регистрировали размеры поверхности пламени (она бралась как гладкая сфера), что, в принципе, может быть источником завышения нормальной скорости.

На рис. 2 точками показаны опытные значения β по данным [15] и фактические, соответствующие принятым кинетическим параметрам. На рис. 3 представлены профили температуры и объемных концентраций основных продуктов для стехиометрической смеси. Максимальные концентрации остальных частиц, не приведенные на графике, составляют:

NO_x	H_2O_2	HNO	NO_3	NO_y	N_2H_4	N_2H_3
$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-11}$

Во второй серии расчетов сопоставлялись вычисленные и известные опытные данные по скоростям распространения и концентрациям промежуточных и конечных продуктов для условий горения в плоском пламени.



Как известно, между плоским пламенем и стабилизирующей его матрицей имеет место тепло- и массообмен, поэтому при решении уравнений в этом случае необходимо учитывать неадиабатичность.

При расчете кислородного пламени аммиака с избытком окислителя (см. табл. 2, вариант 6) получено $u_n = 6,2$ см/с, максимальная температура 2100 К, концентрации в конце зоны горения $[\text{OH}] = 3,9 \cdot 10^{16}$, $[\text{NH}] = 1,0 \cdot 10^{13}$ и $[\text{NO}] = 9,3 \cdot 10^{16}$ 1/см³. Соответствующие опытные значения $u_n = 7,8$ см/с, температура и концентрации (для времени горения 4 мс): 2010 К, $[\text{OH}] = 1 \cdot 10^{15}$, $[\text{NH}] = 2 \cdot 10^{13}$ и $[\text{NO}] = 3,8 \times 10^{16}$ 1/см³ [2].

Для пламени с избытком аммиака и малым содержанием в смеси молекулярного азота (см. табл. 2, вариант 3) вычисления дают $u_n = 8,3$ см/с, температуру горения $T_r = 1990$ К и максимальные по ширине зоны реакции концентрации $[\text{OH}] = 1,3 \cdot 10^{15}$, $[\text{NH}] = 8 \cdot 10^{14}$, $[\text{NH}_2] = 1,7 \cdot 10^{16}$ и $[\text{NO}] =$

Рис. 3. Профили температуры и концентраций в пламени стехиометрической смеси аммиака с воздухом.

1 — N_2 ; 2 — NH_3 ; 3 — O_2 ; 4 — H_2O ; 5 — $\text{H} \cdot 2 \cdot 10^3$; 6 — $\text{OH} \cdot 3 \cdot 10^3$; 7 — $\text{H} \cdot 10^4$; 8 — $\text{O} \cdot 10^4$; 9 — $\text{NO} \cdot 10^3$; 10 — $\text{NH}_2 \cdot 10^3$; 11 — $\text{NH} \cdot 2 \cdot 10^3$; 12 — $\text{N} \cdot 2 \cdot 10^3$.

$= 3,1 \cdot 10^{16}$ 1/см³. Эти концентрации, выраженные в объемных долях, имеют величину $3,3 \cdot 10^{-4}$, $4,7 \cdot 10^{-4}$, $2,6 \cdot 10^{-3}$ и $6,6 \cdot 10^{-3}$ и могут быть сопоставлены с опытными данными [5]: $4 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $2,2 \cdot 10^{-3}$ и $6,3 \cdot 10^{-4}$, $T_r = 2019$ К, $u_n = 12,8$ см/с. Таким образом, и здесь можно констатировать более или менее удовлетворительное соответствие между расчетными и опытными данными.

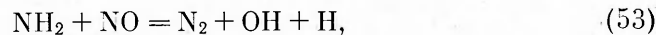
Расчеты позволяют сделать некоторые выводы. Так, в механизм окисления аммиака как составная часть входит кинетическая схема окисления водорода (первые 21 процесс), у которого, как известно [11], лимитирующим актом разветвления является реакция



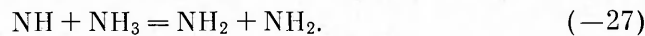
Оказывается, как это следует из величин интегралов скоростей реакций, по ширине зоны

$$I_{ij} = \int_i w_{ij} dx,$$

и в механизме окисления аммиака процесс разветвления (-2) остается определяющим. Среди реакций с участием азотсодержащих частиц наибольший вклад в процесс разветвления в смесях с избытком кислорода вносит реакция



а в смесях с избытком аммиака —



Несмотря на большое число реакций, приводящих к образованию окиси азота, основной вклад дает процесс, предложенный в [21] для объяснения образования NO из азота воздуха:



и несколько меньший —

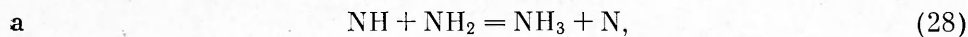


В смесях с избытком аммиака вклад последнего несколько перекрывается реакцией



Остальные процессы имеют заметно меньшее значение.

Максимальные концентрации атомов азота во всех исследованных пламенах имеют порядок 10^{14} 1/см³. В рассматриваемой схеме основной процесс образования атомов азота идет по реакции



дают меньшую величину вклада (у них меньше интеграл I_{ij}). Отметим, что взаимодействие атомов азота с молекулярными продуктами, аммиаком и водородом ((62) $\text{N} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_3$ и (61) $\text{N} + \text{H}_2 = \text{NH}_2$) существенно для баланса атомов N и тем самым влияет в определенной степени на выход окиси азота, однако не сказывается на скорости распространения пламени.

Из расчетов видно, что не все процессы, внесенные в табл. 1, существенные для описания кинетики в данных конкретных условиях. Так, в случае 7 (см. табл. 2) важными оказались приблизительно половина процессов (в том числе все, по которым вносились исправления), а остальные играют меньшую роль.

Резюмируя результаты проведенных расчетов можно прийти к заключению, что характеристики ламинарного пламени горения аммиака,

вычисленные из детального кинетического механизма, более или менее удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, а кинетические оценки позволяют выделить элементарные акты и частицы, вносящие наибольший вклад в скорость процесса и его кинетику, выход промежуточных и конечных продуктов реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fenimore C. P., Jones G. W. // J. Phys. Chem.— 1961.— 65.— P. 298.
2. Kaskan W. E., Hughes D. E. // Combust Flame.— 1973.— 20.— P. 381.
3. Fisher C. J. // Ibid.— 1977.— 30.— P. 143.
4. Miller J. A., Branch M. C., Hee R. J. // Ibid.— 1981.— 43.— P. 81.
5. Dean A. M., Chou M. S., Stern D. // Int. J. Chem. Kinet.— 1984.— 16.— P. 633.
6. Басевич В. Я., Когарко С. М., Тюрин А. Н. // Хим. физика.— 1983.— 2.— С. 113.
7. Miller J. A., Smooke M. D., Green R. M. et al. // Combust. Sci. and Technol.— 1983.— 34.— P. 143.
8. Басевич В. Я. // Хим. физика.— 1986.— 5.— С. 925.
9. Басевич В. Я., Веденеев В. И. // Там же.— 1988.— 7.— С. 1552.
10. Басевич В. Я., Веденеев В. И. // Там же.— 1989.— 8.— С. 1225.
11. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций.— М.: Наука, 1974.— С. 590.
12. Basevich V. Ya. Chemical kinetics in the combustion processes // Handbook of heat and mass transfer.— Houston (Gulf.) 1990.— Vol. 4.— P. 769.
13. Hack W., Rouveiroles P., Wagner G. H. // J. Phys. Chem.— 1986.— 90.— P. 2505.
14. Fujii N., Miyama H., Asaba T. // Chem. Phys. Letters.— 1981.— 80.— P. 355.
15. Bulatov V. P., Ioffe A. A., Losovsky V. A. et al. Ibid.— 1989.— 161.— P. 141.
16. Гурвич Л. В., Вейц И. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ.— М.: Изд-во АН СССР, 1978.
17. Беляев А. А., Посвянский В. С. Алгоритмы и программы: Информ. бюл. гос. фонда алгоритмов и программ СССР.— 1985.— № 3.— С. 35.
18. Заказов В. Ф., Куршева Л. А., Федина З. И. Тр. гос. научно-исслед. ин-та азот. пром. и продуктов орг. синтеза.— 1978.— № 51.— С. 92.
19. Кривулин В. Н., Ловачев Л. А. Изучение пределов воспламенения. I. Смеси аммиака с воздухом // ФГВ.— 1975.— 11, № 6.— С. 890.
20. Андреева Н. В., Эльнатанов А. И. // Горючесть веществ и хим. средства пожаротушения.— 1979.— № 6.— С. 83.
21. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении.— М.; Л.: Издво АН СССР, 1947.

г. Москва

Поступила в редакцию 27/XII 1990

УДК 662.221

В. Ю. Егоршев, Б. Н. Кондриков, О. И. Яковлева

ГОРЕНИЕ ВОДОНАПОЛНЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СМЕСЕЙ

Впервые исследовано горение пяти основных типов водонаполненных ВВ на основе растворов нитратов аммония, натрия и метиламина, в ряде случаев с добавлением Al в бомбе постоянного давления. Определено предельное давление, ниже которого горение затухает, и зависимость скорости горения от давления. Для составов, содержащих пигментную алюминиевую пудру, зависимость скорости горения от температуры пламени при высоком давлении совпадает с полученной ранее для нитросоединений.

Водонаполненные (или водосодержащие) взрывчатые составы (ВВС) — смеси на основе окислителя и горючего, полностью или частично растворенных в воде, применяются в промышленности более тридцати лет [1]. Изучению их детонационных, эксплуатационных и технологических характеристик посвящены десятки работ. Горение ВВС, напротив, почти не изучалось. В работе [2] приведены данные по пределам горючести некоторых водосодержащих смесей в манометрической бомбе. В [3] определялось влияние воды на скорость горения трех индивидуальных ВВ и аммонита 6ЖВ в бомбе постоянного давления. Показано, что вода уменьшает скорость горения за счет разбавления ВВ.