

пламени, которые отличаются от подобных однопараметрических уравнений других авторов;

— получены плоские модели пламен для узких областей изменения массового отношения ингредиентов смесового твердого топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burke S.P., Schumann T.E.W. Diffusion Flames // I—II Symposium on Combustion. — Pittsburgh: Combustion Institute, 1965.
2. Вильямс Ф.А. Теория горения. — М.: Наука, 1971. — С. 63—73.
3. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980. — С. 480—463.
4. Гусаченко Л.К. Об использовании решения Бурке — Шумана для диффузионного пламени при описании горения конденсированных веществ // ФГВ. — 1985. — 21, № 2. — С. 41—45.
5. Моделирование процессов горения твердых топлив / Л.К. Гусаченко, В.Е. Зарко, В.Я. Зырянов, В.П. Бобрышев. — Новосибирск: Наука, 1985. — 182 с.
6. Бекстед М.В., Дерр Р.Л., Прайс К.Ф. Модель горения смесевых твердых ракетных топлив, базирующаяся на нескольких типах пламен // РТК. — 1970. — 8, № 12. — С. 107—117.
7. King M.K. Model for Steady Combustion of Unimodal Composite Solid Propellants // AIAA Paper, N 78—216.
8. Коэн Н.С. Обзор моделей горения смесевых твердых ракетных топлив // РТК. — 1980. — 18, № 4. — С. 186—209.
9. Янке Е., Эмид Ф., Леш Ф. Специальные функции. Формулы, графики, таблицы. — М.: Наука, 1968. — 232 с.
10. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Физматгиз, 1963. — 708 с.
11. Решетников С.М., Фролов В.М. Учет локального распределения связующего смесевой системы в плоскости горения // Моделирование процессов в двигателях и энергоустановках летательных аппаратов. — Казань: КАИ, 1990. — С. 46—52.
12. Beckstead M.W. A Model for Solid Propellant Combustion // 18th Intern. Combustion Symp., 1981. — P. 175—187.
13. Коэн Н.С., Флеминг Р.В., Дерр Р.Л. Роль связующих веществ в горении твердых топлив // РТК. — 1974. — 16, № 2. — С. 108—117.

610601, г. Киров,
Политехнический институт

Поступила в редакцию
4/VIII 1993

УДК 662.612.2

Н.Е. Ермолин, О.П. Коробейничев, В.М. Фомин

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ NH_2 С O_2 В ПЛАМЕНАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ О, Н, N.

II. ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СТАДИЙ С УЧАСТИЕМ ЧАСТИЦ NH_2O_2 , HNOOH , NH_2O

Продолжено начатое ранее [1] изучение кинетического механизма реакции NH_2 с O_2 . Оценены константы скоростей возможных стадий с участием частиц NH_2O_2 , HNOOH , NH_2O . Рассмотрены возможные тримолекулярные стадии, приводящие к торможению реакции с ростом давления.

В [1] на основе экспериментальных данных [2, 3] и кинетического механизма, представленного в табл. 1, получена константа скорости реакции $\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$. Возможные реакции с участием рассмотренных в [2, 7] частиц NH_2O_2 , HNOOH , NH_2O приведены в табл. 2. Для их анализа используются два набора теплофизических данных, отличающихся теплотами образования, представленными ниже:

	NH_2O_2	HNOOH	NH_2O	Ссылка
ΔH ,	39,9	41,0	15,9	[7]
ккал/моль	31,4	31,2	2,5	[17]

© Н.Е. Ермолин, О.П. Коробейничев, В.М. Фомин, 1994.

Таблица 1

Реакция	A	n	E	Ссылка
1	2	3	4	5
1. $H + O_2 = OH + O$	$3,0 \cdot 10^{11}$	0	17 500	[4]
2. $O + H_2 = OH + H$	$5,06 \cdot 10^1$	2,67	6290	[6]
3. $OH + H_2 = H_2O + H$	$1,17 \cdot 10^6$	1,3	3626	[6]
4. $OH + OH = H_2O + O$	$6,0 \cdot 10^5$	1,3	0	[6]
5. $H_2 + M = H + H + M$	$1,85 \cdot 10^{14}$	-1	107 500	[4]
6. $H_2O + M = H + OH + M$	$1,2 \cdot 10^{12}$	0	105 800	[5]
7. $OH + M = O + H + M$	$8,0 \cdot 10^{13}$	-1	103 500	[4]
8. $O_2 + M = O + O + M$	$5,8 \cdot 10^{13}$	-1	120 500	[4]
9. $H_2 + O_2 = OH + OH$	$1,7 \cdot 10^{10}$	0	47 780	[6]
10. $H + O_2 + M = HO_2 + M$	$1,61 \cdot 10^{11}$	-0,72	0	[8]
11. $H + HO_2 = OH + OH$	$1,4 \cdot 10^{11}$	0	1073	[6]
12. $H + HO_2 = H_2 + O_2$	$1,25 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
13. $O + HO_2 = O_2 + OH$	$1,4 \cdot 10^{10}$	0	1073	[6]
14. $OH + HO_2 = H_2O + O_2$	$7,5 \cdot 10^9$	0	0	[6]
15. $NH_3 + OH = NH_2 + H_2O$	$2,0 \cdot 10^3$	2,04	566	[6]
16. $NH_3 + O = NH_2 + OH$	$2,0 \cdot 10^{10}$	0	9000	[6]
17. $NH_3 + H = NH_2 + H_2$	$6,36 \cdot 10^2$	2,39	10 171	[6]
18. $NH_3 + M = NH_2 + H + M$	$1,4 \cdot 10^{13}$	0	90 600	[9]
19. $NH_2 + O_2 = HNO + OH$	$3,0 \cdot 10^8$	0	15 000	[1]
20. $NH_2 + OH = H_2O + NH$	$4,0 \cdot 10^3$	2,0	1000	[6]
21. $NH_2 + NO = N_2 + H_2O$	$6,2 \cdot 10^{12}$	-1,25	0	[6]
22. $NH_2 + NO_2 = N_2O + H_2O$	$1,0 \cdot 10^8$	0	0	[8]
23. $NH_2 + NH_2 = NH_3 + NH$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	10 000	[10]
24. $NH_2 + HNO = NH_3 + NO$	$6,3 \cdot 10^8$	0,5	0	[6]
25. $NH_2 + H = NH + H_2$	$6,9 \cdot 10^{10}$	0	3650	[6]
26. $NH_2 + O = NH + OH$	$6,8 \cdot 10^9$	0	0	[6]
27. $NH_2 + O_2 = NH + HO_2$	$1,0 \cdot 10^8$	0	22 500	[11]
28. $NH_2 + O = HNO + H$	$6,6 \cdot 10^{11}$	-0,5	0	[6]
29. $NH_2 + N = N_2 + H + H$	$7,2 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
30. $N + O_2 = NO + O$	$6,4 \cdot 10^6$	1	6280	[6]
31. $N + NO = N_2 + O$	$3,3 \cdot 10^9$	0,3	0	[6]
32. $N + O + M = NO + M$	$1,2 \cdot 10^{12}$	-1	0	[4]
33. $N + N + M = N_2 + M$	$9,0 \cdot 10^{11}$	-1	0	[4]
34. $N + OH = NO + H$	$3,8 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
35. $N + NO_2 = NO + NO$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	[8]
36. $N + N_2O = NO + N_2$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[12]
37. $O + N_2O = NO + NO$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	28 200	[6]
38. $O + NO + M = NO_2 + M$	$1,0 \cdot 10^9$	0	1870	[4]
39. $O + N_2O = O_2 + N_2$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	28 200	[6]
40. $O + HNO = OH + NO$	$5,0 \cdot 10^8$	0,5	0	[8]
41. $O + NO_2 = NO + O_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	600	[8]
42. $H + NO_2 = OH + NO$	$8,8 \cdot 10^9$	0	32 250	[10]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
43. $\text{OH} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{HO}_2$	$2,0 \cdot 10^9$	0	10 000	[6]
44. $\text{OH} + \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$3,6 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
45. $\text{H} + \text{NO} + \text{M} = \text{HNO} + \text{M}$	$5,4 \cdot 10^9$	0	-595	[8]
46. $\text{H} + \text{HNO} = \text{NO} + \text{H}_2$	$5,0 \cdot 10^9$	0	0	[6]
47. $\text{H} + \text{N}_2\text{O} = \text{OH} + \text{N}_2$	$7,6 \cdot 10^{10}$	0	15 200	[6]
48. $\text{N} + \text{HO}_2 = \text{NO} + \text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	2000	[16]
49. $\text{N} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$5,0 \cdot 10^9$	0	0	[16]
50. $\text{N}_2\text{O} + \text{M} = \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	0	51 600	[6]
51. $\text{H}_2 + \text{NO}_2 = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$2,4 \cdot 10^6$	0	18 380	[12]
52. $\text{O}_2 + \text{HNO} = \text{NO}_2 + \text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	10 000	[8]
53. $\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$	$2,1 \cdot 10^9$	0	-480	[6]
54. $\text{HNO} + \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$3,95 \cdot 10^9$	0	5000	[6]
55. $\text{O}_2 + \text{HNO} = \text{NO} + \text{HO}_2$	$2,3 \cdot 10^8$	0,5	13 400	[8]
56. $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 = \text{O}_2 + \text{NO} + \text{NO}$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	25 000	[8]
57. $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{H} + \text{OH}$	$6,4 \cdot 10^{12}$	-1,25	0	[6]
58. $\text{N}_2\text{H} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{N}_2$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
59. $\text{N}_2\text{H} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{H}_2$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	[6]
60. $\text{N}_2\text{H} + \text{OH} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
61. $\text{N}_2\text{H} + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{N}_2$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
62. $\text{N}_2\text{H} + \text{O}_2 = \text{N}_2 + \text{HO}_2$	$2,0 \cdot 10^9$	0	9000	[13]
63. $\text{N}_2\text{H} + \text{M} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{M}$	$2,0 \cdot 10^{11}$	0	20 000	[10]
64. $\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[8]
65. $\text{NH} + \text{OH} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \cdot 10^8$	0,5	2000	[6]
66. $\text{NH} + \text{NO}_2 = \text{HNO} + \text{NO}$	$2,0 \cdot 10^8$	0,5	5000	[8]
67. $\text{NH} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{OH}$	$7,6 \cdot 10^7$	0	1530	[6]
68. $\text{NH} + \text{HNO} = \text{NH}_2 + \text{NO}$	$2,0 \cdot 10^8$	0,5	2000	[8]
69. $\text{NH} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}$	$2,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
70. $\text{NH} + \text{H} = \text{N} + \text{H}_2$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	[6]
71. $\text{NH} + \text{O} = \text{N} + \text{OH}$	$1,0 \cdot 10^9$	0,5	100	[12]
72. $\text{NH} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2$	$1,6 \cdot 10^9$	0,6	1500	[12]
73. $\text{NH} + \text{O} = \text{NO} + \text{H}$	$2,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
74. $\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O} + \text{H}$	$2,3 \cdot 10^{10}$	0	0	[12]
75. $\text{NH} + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{O}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	12 000	[6]
76. $\text{NH} + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{N}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	2000	[5]
77. $\text{NH} + \text{NH} = \text{N}_2\text{H} + \text{H}$	$8,0 \cdot 10^8$	0,5	1000	[5]
78. $\text{NH} + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{N}$	$2,0 \cdot 10^8$	0,5	2000	[5]
79. $\text{NH} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H}$	$3,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
80. $\text{NH} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{HNO}$	$1,0 \cdot 10^8$	0,5	3000	[10]
81. $\text{N} + \text{NO}_2 = \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^9$	0	0	[16]
82. $\text{N} + \text{HNO} = \text{NH} + \text{NO}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	2000	[16]
83. $\text{NH} + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
84. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} = \text{N}_2\text{H} + \text{H}_2$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	1000	[6]
85. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH} = \text{N}_2\text{H} + \text{NH}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	1000	[6]
86. $\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$5,0 \cdot 10^8$	0	0	[6]

1	2	3	4	5
87. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^9$	0	0	[6]
88. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	$1,3 \cdot 10^{14}$	0	45 500	[6]
89. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1,6 \cdot 10^9$	0	3800	[6]
90. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	1800	[6]
91. $\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$2,4 \cdot 10^{12}$	-0,8	0	[6]
92. $\text{N}_2\text{H} = \text{N}_2 + \text{H}$	$1,0 \cdot 10^4$	0	0	[6]
93. $\text{N}_2\text{H} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{NH}_2$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
94. $\text{N}_2\text{H} + \text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	[6]
95. $\text{HNO} + \text{N} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$5,0 \cdot 10^7$	0,5	3000	[16]
96. $\text{HNO} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	$2,0 \cdot 10^9$	0	26 000	[6]
97. $\text{NH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	$2,54 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
98. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{M} = \text{N}_2\text{H} + \text{H} + \text{M}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0	50 000	[6]
99. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{NO}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[6]
100. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{N}_2\text{H} + \text{OH}$	$2,0 \cdot 10^{10}$	0	1000	[6]
101. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{N}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	1000	[6]
102. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_2$	$3,0 \cdot 10^9$	0	0	[6]
103. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 = \text{NH}_2 + \text{N}_2\text{H}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	1000	[6]

Примечание. Константа скорости j -й стадии в прямом направлении имеет вид $k_j = A_j T^{n_j} \exp(-E_j/RT)$, $[A_j] - \text{л}^{n_j-1}/(\text{моль}^{n_j-1} \cdot \text{с})$, $[E_j] - \text{кал/моль}$, $n_j - \text{порядок реакции}$.

Теплоемкости указанных веществ, а также энтропии в обоих случаях берутся из [7]. В качестве второго набора теплот образования используются данные [17], полученные С.Я. Пичхидзе квантово-химическим полуэмпирическим методом.

Реакции с участием указанных частиц малоизучены [2, 7]. В табл. 2 приводятся стадии вместе с тепловыми эффектами реакций, вычисленными при $T = 1000 \text{ К}$ для обоих наборов теплот образования (верхняя строка — тепловые эффекты для данных [17], нижняя — [7]). Предэкспоненты неизвестных констант скорости прямых стадий 107—129, 134—138 принимались нормальными либо по результатам предварительных расчетов; энергии активации экзотермических стадий $E = 0$. Принятые значения E эндотермических стадий обеспечивают положительные энергии активации обратных стадий для обоих наборов теплот образования. Необходимые поправки констант скоростей k возможных стадий обсуждаются ниже. Хотя предэкспоненты констант скоростей оцениваются ниже с погрешностью вследствие грубых оценок величин E , в совокупности аррениусовские параметры дают необходимые для протекания реакции величины k .

Оценка констант скоростей проводится на основе экспериментальных данных [2] для состава $\text{O}_2/\text{NH}_3/\text{Ar} = 0,45/0,45/0,1$ при $p_0 = 5 \text{ атм}$, $T_0 = 900 \text{ К}$. Экспериментальное значение периода индукции $\tau(T_0) = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}$. Вследствие малых значений константы равновесия стадии 104 невозможно накопление NH_2OO в большом количестве, а значительное производство возможно лишь в случае интенсивного расходования NH_2OO . Типичное значение молярных концентраций NH_2OO в расчетах составляет $10^{-8} - 10^{-10}$.

Ниже на основе стадий из табл. 1, 2 и обоих наборов термодинамических данных в соответствии с возможным протеканием реакции по каналу (II) [2, 7] рассматриваются кинетические схемы [2]

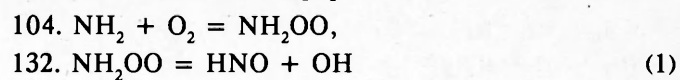
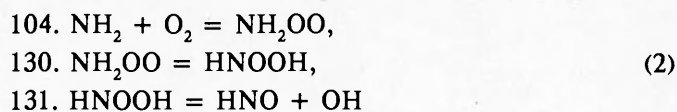


Таблица 2

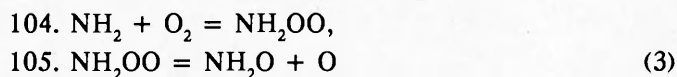
Реакция	A	n	E	$\Delta H, \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	Ссыл-ка
1	2	3	4	5	6
104. $\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{NH}_2\text{O}_2$	$2,2 \cdot 10^9$	0	400	-9675 -1175	[7]
105. $\text{NH}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2\text{O} + \text{O}$	$2,59 \cdot 10^{15}$	0	35 000	30 405 35 305	[7]
106. $\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{NH}_2\text{O} + \text{OH}$	$2,63 \cdot 10^{13}$	0	25 900	-34 981 -21 581	[7]
107. $\text{NH}_2\text{O} + \text{M} = \text{NH} + \text{OH} + \text{M}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	90 720	89 708 76 308	—
108. $\text{NH}_2\text{O} + \text{M} = \text{HNO} + \text{H} + \text{M}$	$3,0 \cdot 10^{12}$	0	75 437	75 558 62 158	—
109. $\text{NH}_2\text{O} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{NO} + \text{M}$	$3,0 \cdot 10^{12}$	0	21 846	21 040 7640	—
110. $\text{NH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{HO}_2$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	26 340	26 890 13 490	—
111. $\text{NH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	-12 371 -25 770	—
112. $\text{NH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	-51 706 -65 106	—
113. $\text{NH}_2\text{O} + \text{O} = \text{NO}_2 + \text{H} + \text{H}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	51 588	53 155 39 754	—
114. $\text{NH}_2\text{O} + \text{O} = \text{HNO} + \text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	-28 820 -42 220	—
115. $\text{NH}_2\text{O} + \text{O} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	-98 587 -111 987	—
116. $\text{NH}_2\text{O} + \text{O} = \text{NH} + \text{HO}_2$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	25 937	24 431 11 031	—
117. $\text{NH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HNO} + \text{H}_2$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	-30 664 -44 065	—
118. $\text{NH}_2\text{O} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	-4120 -17 520	—
119. $\text{NH}_2\text{O} + \text{H} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	-31 763 -45 163	—
120. $\text{NH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	38 305	37 843 24 443	—
121. $\text{NH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	-45 614 -59 314	—
122. $\text{NH}_2\text{O} + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{HNO}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	-31 226 -44 626	—
123. $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2\text{O} + \text{H}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	23 000	6525 19 925	—
124. $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	22 000	4681 18 081	—
125. $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{NH}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	40 000	23 135 36 535	—
126. $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{NH}_2\text{O} + \text{NO}$	$1,0 \cdot 10^7$	0	0	-26 150 -12 750	—
127. $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NH}_2\text{O} + \text{N}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	68 000	52 432 65 832	—
128. $\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{NH}_2\text{O} + \text{H}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	20 000	4120 17 519	—
129. $\text{HNO} + \text{HNO} = \text{NH}_2\text{O} + \text{NO}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	-23 853 -10 453	—
130. $\text{NH}_2\text{O}_2 = \text{HNOOH}$	$1,08 \cdot 10^{13}$	0	30 000	-200 1110	[7]
131. $\text{HNOOH} = \text{HNO} + \text{OH}$	$2,36 \cdot 10^{14}$	0	1500	1785 -8025	[7]

1	2	3	4	5	6
132. $\text{NH}_2\text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{10}$	0	0	1585 -6915	[2]
133. $\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{NH}_2\text{O} + \text{O}$	$1,1 \cdot 10^{13}$	-1,338	33 600	20 730 34 130	[7]
134. $\text{NH}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{NH} + \text{HO}_2 + \text{M}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	59 022	54 836 46 336	—
135. $\text{NH}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{NO}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$	—	—	—	-22 663 -31 163	—
136. $\text{NH}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	—	—	—	-68 182 -76 682	—
137. $\text{NH}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{HNO}_2 + \text{H} + \text{M}$	—	—	—	3788 -4712	—
138. $\text{NH}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{NO}_2 + \text{H} + \text{H} + \text{M}$	$5,0 \cdot 10^{12}$	0	84 673	83 560 75 060	—
139. $\text{HNO}_2 + \text{M} = \text{NO} + \text{OH} + \text{M}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	0	44 900	49 501	[15]
140. $\text{HNO}_2 + \text{OH} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^9$	0	0	-41 700	[16]
141. $\text{HNO}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{NO}_2$	$1,0 \cdot 10^9$	0	-1000	-26 450	[15]

(стадии 19, 105—131, 133—141 исключены из рассмотрения) и [7];



(стадии 19, 105—129, 132—141 исключены из рассмотрения);



(стадии 130—141 исключены из рассмотрения).

Так как изменения температуры за время индукции невелики (~ 140 К), оценим абсолютные значения констант скоростей, необходимые для протекания реакции.

Для схемы (1) значения k для $900 \leq T \leq 1350$ К в [2] отсутствуют. Величина τ , близкая к экспериментальной, достигается при

k_{104}	k_{132}	$\tau, \text{с}$	Ссылка
$3,5 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	[17]
$4 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{11}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	[7]

В кинетической схеме (2) при значениях k_{104} , k_{130} и k_{131} из [7] лимитирующей является стадия 130. Влияние k_{130} на период индукции при k_{104} , k_{131} , взятых из [7], приведено ниже:

k_{130}	$\tau, \text{с}$	Ссылка	k_{130}	$\tau, \text{с}$	Ссылка
$1,5 \cdot 10^9$	$1,03 \cdot 10^{-3}$		10^{11}	$1,25 \cdot 10^{-3}$	
$2 \cdot 10^9$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	[17]	$1,5 \cdot 10^{11}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	[7]
$3 \cdot 10^9$	$3,45 \cdot 10^{-4}$		$2 \cdot 10^{11}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	

При $k_{130} = 2 \cdot 10^9$ и $1,5 \cdot 10^{11}$, близких к минимальным для термодинамических данных [17] и [7] соответственно, величины k_{104} , k_{131} могут быть уменьшены до значений

k_{104}	k_{130}	k_{131}	$\tau, \text{с}$	Ссылка
$3 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^9$	$2,36 \cdot 10^{10}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	[17]
$3,5 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^{11}$	10^{13}	$7,4 \cdot 10^{-4}$	[7]

Дальнейшее уменьшение k_{104} , k_{131} связано с ростом k_{130}

k_{104}	k_{130}	k_{131}	τ, c	Ссылка
$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^{10}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	[17]
$4 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{11}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	[7]

В кинетической схеме (3) при значениях k_{104} , k_{105} из [7] лимитирующей является стадия 105. Влияние величины k_{105} на период индукции при k_{104} , взятом из [7], приведено ниже:

k_{105}	τ, c	Ссылка	k_{105}	τ, c	Ссылка
10^9	$8 \cdot 10^{-4}$		10^{11}	$6,8 \cdot 10^{-4}$	[7]
$1,2 \cdot 10^9$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	[17]	$2 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{-4}$	
$2 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^{-4}$				

При $k_{105} = 1,2 \cdot 10^9$ (10^{11}), близких к минимальным для соответствующих термодинамических данных, значения k_{104} могут быть уменьшены:

k_{104}	τ, c	Ссылка	k_{104}	τ, c	Ссылка
$3 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^{-4}$	[17]	$4 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	[7]
$4 \cdot 10^7$	$6,8 \cdot 10^{-4}$		$3 \cdot 10^7$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	

Дальнейшее уменьшение k_{104} связано с ростом k_{105} :

k_{104}	k_{105}	τ, c	Ссылка
$3,5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^9$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	[17]
$4 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^{11}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	[7]

Таким образом, для протекания реакции при $T = 900$ К значение константы скорости стадии 105 больше приводимого в [7] в 12 и 1000 раз соответственно для термодинамических данных [17], [7] и в $6 \cdot 10^2$ — для стадии 130. При указанных значениях k_{105} , k_{130} основной вклад в производство и расход NH_2O дают стадии 105, 106, 109, 118, 120, 122—124, 128, 129 и 109, 111, 112 соответственно. Брутто-реакцией стадий 104, 105 является реакция $NH_2 + O_2 = NH_2O + O$. Для оценки ее константы скорости из рассмотрения исключались стадии 19, 104, 105, 130—132, 134—141. Для обоих наборов термодинамических данных значение τ , близкое к экспериментальному, достигается при $k_{133} = 2 \cdot 10^6$. При указанном значении k_{133} NH_2O образуют реакции 120, 123, 129, 133 и расходуют стадии 109, 111, 112, 122, 124, 128. Относительный вклад стадий 111, 112 в расход NH_2O составляет 0,06 при $A_{111} = 10^7$, $A_{112} = 10^7$ и 1,0 при $A_{111} \geq 10^{10}$, $A_{112} \geq 10^{10}$. Учет реакции 125 приводит к ускорению процесса, при этом стадия 125 существенна при $A_{125} \geq 10^{10}$. Учет стадии 126 приводит к замедлению вследствие расходования NH_2 , она становится существенной при $k_{126} \geq 10^7$. Стадия 129 начинает влиять при $k_{129} \geq 10^{10}$. Полученные данные представляют интерес при отборе возможных стадий и оценке их констант.

Рассмотрим возможные схемы ингибирования реакции NH_2 с O_2 . Анализ возможных схем торможения проводится на основе экспериментальных данных [2] для состава $O_2/NH_3/Ar = 0,45/0,45/0,1$ при $p_0 = 5$ атм, $T_0 = 900$ К.

Схема, аналогичная пути протекания реакции по каналу (II) [2, 7], включает в себя кинетический механизм из табл. 1 с исключенной 19 и добавленными стадиями 104, 132, 135—137, 139—141. Схема рассмотренного типа неудовлетворительная, так как в ростом давления приводит к сильному затуханию реакции. Так, для $k_{104} = 3,5 \cdot 10^6$, $k_{132} = 1,3 \cdot 10^{10}$, $k_{135} = 5 \cdot 10^9$ имеем

$p, H/m^2$	$5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$
τ, c	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	0,3

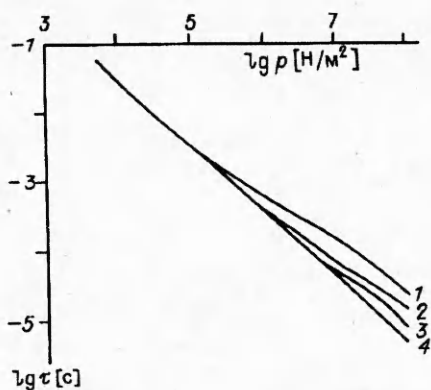


Рис. 1

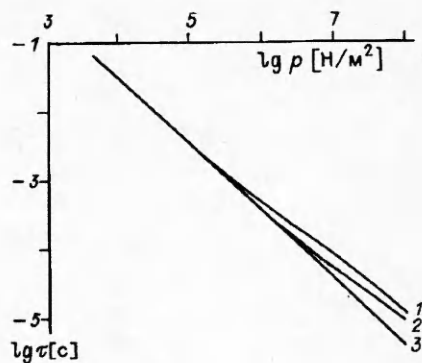


Рис. 2

Другой тип схем свключает в себя кинетический механизм из табл. 1 с добавленными стадиями 104, 135—141. Принципиальным отличием здесь является параллельное потребление NH_3 в реакции разветвления цепи 19 и реакции 104 с образованием частицы NH_2O_2 . Характер зависимости периода индукции от давления $\tau(p)$ при последовательном учете стадий 135—137 и различных значениях констант приведен на рис. 1—3. Для кинетической схемы из табл. 1 с $k_{19} = 3 \cdot 10^6$ период индукции хорошо описывается зависимостью, характерной для реакции второго порядка: $\tau p_0 = c = 365$. Эта зависимость показана на рис. 1 (линия 4), где также приведены результаты, полученные для термодинамических данных [17], $k_{19} = 3 \cdot 10^6$: 3 — $A_{104} = 1 \cdot 10^9$, $k_{135} = 5 \cdot 10^8$; 2 — $1,5 \cdot 10^6$, $5 \cdot 10^8$; 1 — $1,5 \cdot 10^6$, $5 \cdot 10^9$. Слабо влияя на период индукции при низких давлениях, константы A_{104} , k_{135} оказывают сильное воздействие при высоких p . При малых значениях p процесс торможения лимитирует стадия 135, при высоких — 104. И как следствие этого, кривые $\tau(p)$ при $p \rightarrow 0$ асимптотически стремятся к кривой $\tau p = 365$, а при $p \rightarrow \infty$ — к кривым $\tau p = \text{const}$ с константой, зависящей от A_{104} . Начало переходного интервала от одной асимптоты к другой, равно как и его длина зависят от k_{135} . Влияние константы скорости стадии 136 на период индукции аналогично рассмотренному выше.

На рис. 2 кривая 3 соответствует $\tau p_0 = 365$; 1, 2 — зависимости $\tau(p)$ для термодинамических данных [17] при $k_{19} = 3 \cdot 10^6$, $A_{104} = 1,5 \cdot 10^6$; $k_{136} = 5 \cdot 10^8$ (2) и $5 \cdot 10^9$ (1). Асимптотическое поведение кривых 1 и 2 регулируют константы A_{104} , k_{136} . При исследовании влияния стадии 137 учтены лишь основные из известных реакций распада HNO_2 : 139—141. Для принятой кинетической схемы ($k_{19} = 3 \cdot 10^6$) и термодинамических данных [17] зависимость $\tau(p)$ приведена на рис. 3: 4 — $A_{104} = 3 \cdot 10^6$, $k_{137} = 5 \cdot 10^9$; 3 — $3,5 \cdot 10^6$, 10^9 ; 2 — $3,5 \cdot 10^6$, $5 \cdot 10^9$, 1 — $3,5 \cdot 10^6$, $1 \cdot 10^{10}$. Кривой 5 соответствует $\tau p_0 = 365$. Сильное торможение реакции (кривые 1—3) связано с большим значением A_{104} . Асимптотическое поведение кривых регулируют константы A_{104} , k_{137} .

Таким образом, рассмотрены возможные стадии, приводящие к значительному торможению реакции с ростом давления. Косвенно факт торможения подтверждается данными [2], где при согласовании расчетных и

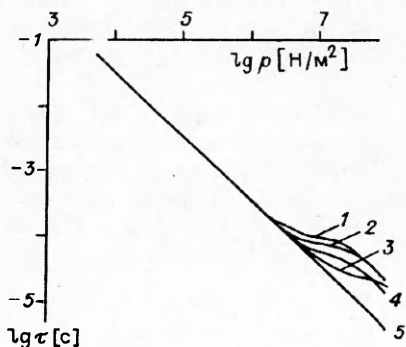


Рис. 3

экспериментальных данных величина k_{19} падает с ростом давления. Неучтенные кинетические схемы рассмотренного типа могут быть причиной неудовлетворительной экстраполяции в область высоких давлений кинетических механизмов, полученных для области низких давлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Фомин В.М. Кинетический механизм реакции NH_2 с O_2 в пламенах, содержащих элементы О, Н, N. I. Кинетические параметры реакции $\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$ // ФГВ. — 1994. — 30, № 1. — С. 60—65.
2. Fujii N., Mijama H., Koshi M., Asaba T. Kinetics of ammonia oxidation in shock waves // 18th Symp. (Int.) of Combustion. The Combustion Institute. — Pittsburgh, 1981. — P. 873—882.
3. Bian J., Vandoooren J., Van Tiggelen P.J. Experimental study of the structure of A.N. ammonia-oxygen flame // 21st Symp. (Int.) on Combustion. The Combustion Institute. — Pittsburgh, 1986. — P. 953—963.
4. Ермолин Н.Е., Фомин В.М. К численному исследованию газодинамики сверхзвукового течения в канале при наличии неравновесных процессов // ФГВ. — 1980. — 16, № 3. — С. 47—54.
5. Salimian S., Hanson R.K., Kruger C.H. Ammonia oxidation in shock-heated $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{O-Ar}$ Mixtures // Combust. Flame. — 1984. — 56, P. 83—95.
6. Miller J.A., Bowman C.T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // Progress in Energy and Combustion Science. — 1989. — 15. — P. 287—338.
7. Bozzelli J.W., Dean A.M. Energized Complex Quantum Rice-Ramsperger-Kassel Analysis in reactions of NH_2 with HO_2 , O_2 and O atoms // J. Phys. Chem. — 1989. — 93, N 3. — P. 1058—1065.
8. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Терещенко А.Г. и др. Расчет кинетики и установление механизма химических реакций в пламени перхлората аммония // ФГВ. — 1982. — 18, № 2. — С. 61—70.
9. Glarborg P., Miller J.A., Kee R.J. Kinetics Modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactor // Combust. Flame. — 1986. — 65, N 2. — P. 177—202.
10. Hatch R.L. Chemical kinetics combustion model of the NG/Binder System // 23rd JANNAF Combustion Meeting. CPIA Pub., 457. — 1986. — 1. — P. 157—165.
11. Duxbury J., Pratt N.H. A shock tube study of NO kinetics in the presence of H_2 and fuel-N // 15th Symp. (Int.) Combustion. The Combustion Institute. — Pittsburgh. — 1974. — P. 843—855.
12. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Куйбида Л.В. и др. Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени гексогена // ФГВ. — 1986. — 22, № 5. — С. 54—64.
13. Mark A Kinball-Line, Hamson R.K. Combustion-Driven flow reactor studies of thermal DeNO_x reaction kinetics // Combust. Flame. — 1986. — 64, N 3. — P. 337—351.
14. Dransfeld P., Hack W., Kurzke H. et al. Direct studies of elementary reactions of NH_2 -radicals in the gas phase // 20th Symp. (Int.) on Combustion. The Comb. Inst. — Pittsburgh, 1984. — P. 655—663.
15. Edwards T. Spectroscopy of propellant-related flames // Final Report for the period January 1989 to Mai 1990. AL-TR-90-033. — CA, 1990.
16. Thorne L.R., Melius Carl F. The structure of Hydrogen — Cyanide — Nitrogen Dioxide premixed flames // 26th JANNAF Combustion Meeting. October, 1989. — P. 10.
17. Пичхидзе С.Я. Частное сообщение.

630090, г. Новосибирск,
ИТПМ СО РАН

Поступила в редакцию 28/V 1992,
после доработки — 9/VI 1993

УДК 536.46

С.С. Минаев, С.И. Потытняков, В.С. Бабкин

О НЕУСТОЙЧИВОСТИ ФРОНТА ПЛАМЕНИ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ ГАЗОВ

Теоретически и экспериментально исследуется проблема устойчивости фронта газового пламени при фильтрационном горении газов. В рамках гидродинамической модели получен приближенный критерий неустойчивости первоначально плоского фронта волны горения. Показано, что неустойчивость фронта может не проявляться, если поперечный размер системы будет меньше критического. Значение этого параметра увеличивается с ростом скорости фильтрации газа, при этом встречное движение волны более устойчиво, чем спутное, что качественно согласуется с экспериментом.

© С.С. Минаев, С.И. Потытняков, В.С. Бабкин, 1994.