

пульсирующий характер, происходит накопление капли, затем растекание ее по образцу и отрыв (при горизонтальном расположении проволоочки), последующее накопление и т. д. Средняя величина скорости горения ($60 \div 120$ атм) составляет $100 \div 200$ мм/с.

Фронт горения сплава имеет сложную структуру. Реакция окисления идет как на поверхности капли за счет диффузии окислителя к поверхности горения, так и в паровой фазе, в зоне взаимодействия паров металлов и их летучих субокислов с кислородом. В среднем радиус образующихся капель вдвое превышает исходный радиус образца. Размер зоны интенсивных парофазных реакций и конденсации $\sim 4R_0$.

Таким образом, в условиях омического нагрева без дополнительного механического нагружения температура воспламенения цилиндрических образцов нелинейно падает при увеличении давления до 50 атм, затем практически остается постоянной. Горение образцов в исследованном диапазоне давлений зависит от ориентации образцов в пространстве и протекает в смешанном поверхностно-факельном режиме со скоростями $100 \div 200$ м/с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Б. А. Безопасность применения материалов в контакте с кислородом.— М.: Химия, 1974.
2. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах.— М.: Наука, 1972.
3. Markstein G. H. AIAA J., 1963, 1, 550.
4. Clark A. F., Hust J. G. AIAA J., 1974, 12, 441.
5. Неговоров Л. Я., Прозоров Ю. А., Холин В. Г. Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук, 1968, 1.
6. Масленников Б. С. Жаропрочные стали и сплавы.— М.: Металлургия, 1983.
7. Взрывающиеся проволоочки/Под ред. А. А. Рухадзе.— М.: ИЛ, 1963.
8. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов.— М.: Мир, 1969.

Поступила в редакцию 6/XI 1986,
после доработки— 18/II 1987

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАМЕНИ ГЕКСОГЕНА

*Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейничев, Л. В. Куйбида,
В. М. Фомин
(Новосибирск)*

Обзор теоретических результатов по исследованию горения гексогена и его моделированию приведен в [1]. Согласно экспериментальным данным [2], полученным при $p = 5 \cdot 10^4$ Па и ламинарном горении образцов твердого горючего — гексогена, пламя имеет двухзонную структуру. Примыкающая к поверхности горения узкая зона холодного пламени имеет температуру $T \sim 1000$ К. Протяженность ее $\leq 0,1$ мм (оценена по ширине зоны изменения концентрации паров гексогена). За холодной следует светящаяся зона реагирования полупродуктов, образовавшихся в реакции газификации и в узкой зоне. Определяющей в светящейся зоне пламени является реакция между HCN и NO. В [1] для описания химических процессов в светящейся зоне пламени на основе решения уравнений Эйлера выделен кинетический механизм.

Ниже анализируется многостадийный механизм [1], состоящий из двадцати трех компонентов: O, O₂, H, H₂, OH, H₂O, HO₂, N, N₂, NO, NO₂, N₂O, NH, NH₂, HNO, CO, CO₂, CN, HCN, NCO, C₂N₂, HNCO, N₂H и сорока девяти обратимых стадий, приведенных в табл. 1, где $k_{jf} = A_{jf} T^{n_{jf}} \exp(-E_{jf}/RT)$ — константа скорости j -й стадии в прямом направлении. Константы скорости реакций, протекающих в обратном на-

Таблица 1

Реакция	A_{jf}	n_{jf}	E_{jf} , ккал/ моль	A_{jp}	n_{jp}	H_{jp} , ккал/моль	Литерату- ра
1. HCN + O = NCO + H	$5,2 \cdot 10^9$	0	8,1	-2,26	-0,017	-2,2	[3]
2. HCN + O ₂ = NCO + OH	10^{10}	0	20	-0,817	-0,056	-18,91	[4]
3. HCN + OH = CN + H ₂ O	$2 \cdot 10^9$	0,6	2,5	-2,4	-0,717	-6,52	[11]
4. CN + NO ₂ = NCO + NO	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	-0,529	-0,293	49,79	[4]
5. CN + NO = CO + N ₂	10^{10}	0	0	-0,743	-0,168	151,6	[6]*
6. CN + H ₂ = HCN + H	$6 \cdot 10^{10}$	0	5,3	-3,0	0,93	22,32	[4]
7. CN + O ₂ = CO + NO	10^{10}	0	0	-0,9	0,281	109,1	[11]
8. HCN + OH = NH ₂ + CO							
9. CN + O ₂ = NCO + O	$3,2 \cdot 10^{10}$	0	1	-4,88	0,84	5,14	[7]
10. NCO + CO = CN + CO ₂	10^{10}	0	0	-0,72	0,47	4,42 ***	
11. NO ₂ + O = O ₂ + NO	10^{10}	0	0,6	4,35	-1,13	44,65	[4]
12. 2NO ₂ = 2NO + O ₂	$2,5 \cdot 10^{10}$	0	25	12,6	-2,087	-29,35	[8]
13. NO ₂ + H = NO + OH	$5 \cdot 10^{11}$	0	1,74	5,79	-1,177	27,94	[8]
14. NO + N = N ₂ + O	$2,7 \cdot 10^{10}$	0	0,5	-0,207	-0,121	74,87	[8]
15. NO + H + M = HNO + M	$3,2 \cdot 10^9$	0	-0,6	-4,49	0,194	50,09	[8]
16. NO + H ₂ = HNO + H	$3,2 \cdot 10^{11}$	0	57,9	-1,9	0,471	-53,59	[8]
17. NO + N ₂ O = NO ₂ + N ₂	$2,5 \cdot 10^{11}$	0	50	1,03	-0,331	32,97	[8]
18. 2HNO = H ₂ O + N ₂ O	$2,4 \cdot 10^9$	0	0	-2,78	0,359	86,04	[8, 9]*
19. HNO + CO = CO ₂ + NH	10^8	0,5	7	-3,23	0,668	10,75	[10]
20. N ₂ O + H = N ₂ + OH	$5 \cdot 10^{10}$	0	13	6,82	-1,508	60,91	[8]
21. N ₂ O + N = NO + N ₂	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	5,01	-1,136	109,96	[8]
22. H ₂ + O = OH + H	$1,8 \cdot 10^7$	1	8,9	0,144	0,054	-1,74	[4]
23. NCO + NO = N ₂ O + CO	10^9	0	0	-1,24	0,455	68,88	[4]
24. NO + NH = N ₂ + OH	10^{10}	0	0	-0,165	-0,22	93,18	[11]
25. CO ₂ + M = CO + O + M	$5 \cdot 10^{18}$	-1	131,8	9,49	-1,13	-126,2	[8]
26. H ₂ O + O = 2OH	$8 \cdot 10^{10}$	0	18,1	1,65	-0,178	-17,44	[8]
27. CO ₂ + H = OH + CO	$5,6 \cdot 10^{10}$	0	23,5	7,04	-1,358	-1,358	[8]
28. NH + OH = N + H ₂ O	$1,6 \cdot 10^9$	0,6	1,5	-1,61	0,079	35,75	[11]
29. NH + H = N + H ₂	10^9	0,7	1,9	-0,102	-0,154	20,05	[11]
30. NH + OH = NO + H ₂	$1,6 \cdot 10^9$	0,6	1,5	-1,91	0,218	69,1	[11]
31. N + OH = NO + H	$4 \cdot 10^{10}$	0	0	-1,81	0,372	49,05	[11]
32. NH ₂ + O ₂ = HNO + OH	$2 \cdot 10^8$	0,5	0	-1,21	0,468	9	[9]
33. NH ₂ + OH = H ₂ O + NH	$3 \cdot 10^7$	0,7	1,3	-0,488	0,0011	27,6	[8]
34. NH ₂ + NO = N ₂ + H ₂ O	$2,4 \cdot 10^8$	0	0	-0,654	-0,219	120,8	[13]
35. NH ₂ + NO ₂ = N ₂ O + H ₂ O	10^8	0	0	-1,68	0,112	87,85	[9]
36. O ₂ + H = OH + O	$2,2 \cdot 10^{11}$	0	16,6	1,44	-0,044	-16,7	[8]
37. HCN + CN = C ₂ N ₂ + H	$2,5 \cdot 10^{11}$	0	0	-6,83	1,51	9,027	[14]**
38. HCN + OH = NCO + H ₂	10^9	0	0	-2,4	-0,066	-0,467	[11]
39. C ₂ N ₂ + OH = HNCO + CN	$2 \cdot 10^{11}$	0	1	7,89	-2,73	0,465	[15]**
40. HNCO + OH = H ₂ O + + NCO	10^{10}	0	0	-4,97	1,45	5,74	[15]
41. HNCO + H = NH ₂ + CO	10^{12}	0	0	1,26	0,622	14,71	[16]***
42. HCN + OH = HNCO + H	$2 \cdot 10^8$	0	0	1,06	-1,289	9,49	[16]
43. OH + H ₂ = H ₂ O + H	$2,3 \cdot 10^{10}$	0	5,2	-1,51	0,232	15,7	[8]
44. N ₂ O + M = N ₂ + O + M	$5 \cdot 10^{11}$	0	58	9,27	-1,28	-41,03	[17]
45. NH ₂ + NO = N ₂ H + OH	$6 \cdot 10^8$	0	0				[13]
46. N ₂ H + NO = HNO + N ₂	$5 \cdot 10^{10}$	0	0				[13]
47. OH + N ₂ O = N ₂ + HO ₂	$6 \cdot 10^{10}$	0	10	2,68	-0,633	23,54	[13]
48. HO ₂ + NO = NO ₂ + OH	$3 \cdot 10^9$	0,5	1,8	-1,65	0,301	3,426	[8]
49. NH + NO = N ₂ + O + H	$2,3 \cdot 10^{10}$	0	0	2,28	0,002	-8,75	[15]

* Принято на основании критического анализа литературных данных.

** Значение константы лежит в пределах вариации в 10 раз от значений, приводимых в литературе.

*** На основании сопоставления результатов эксперимента и расчета в приближенной постановке задачи без учета диффузии, теплопроводности.

правлении k_{jv} , рассчитывались через k_{jf} и константы равновесия [1]

$$k_{jv} = 10^{A_{jv}} T^{n_{jv}} \exp(H_{jv}/RT).$$

Размерности: $[k_{jf}] - (\text{л/моль})^{\nu_{jf}-1}/\text{с}$, $[k_{jv}] - (\text{атм})^{\Delta\nu_j}$, $[T] - \text{К}$; ν_{jf} — порядок j -й реакции в прямом направлении; $\Delta\nu_j$ — изменение числа молей в реакции. Отличие принятых в табл. 1 кинетических параметров от приведенных в [1] обусловлено лишь более точным учетом литературных данных, роль реакции 8 обсуждается особо.

Приведем сведения, характеризующие достоверность значений констант табл. 1. В ряде случаев ее оценить трудно вследствие недостаточности первоисточников (реакции 6, 11, 15, 16, 19, 24, 28, 29, 30, 31, 33, 38, 46 и 48). k_1 определена в [3] в диапазоне $T = 454 \div 573 \text{ К}$ в разрядном проточном реакторе; k_2 , k_4 и k_{23} — оценка из работы [4]. Константа $k_5 = 7,3 \cdot 10^9$ при $T = 1500 \text{ К}$ определена в опытах по зондированию водородно-воздушного пламени с добавками HCN [6] (нами принято значение 10^{10}). Величина k_6 получена из эксперимента в изотермическом проточном реакторе при $T = 275 \div 398 \text{ К}$ [7], а k_{12} — в ударных волнах, $T = 1400 \div 2300 \text{ К}$ [8]. k_{13} и k_{14} вычислены [8] на основе данных нескольких работ для $T = 300 \div 630$ и $298 \div 1912 \text{ К}$ соответственно. Значение k_{17} определено [8] при $T = 924 \div 2200 \text{ К}$ на основе двух методик: термическая реакция ($T = 924 \div 1028 \text{ К}$) и ударные волны ($T = 1500 \div 2200 \text{ К}$). В работе [9] для пламени перхлората аммония ($T \approx 1500 \text{ К}$) k_{18} принята на три порядка выше, чем приведенная в [8] k_{18} , измеренная при пиролизе *изо*-C₂H₇ONO при $T = 463 \text{ К}$.

Данные по константе k_{20} , приведенные в [8], получены с привлечением данных нескольких авторов ($T = 423 \div 1800 \text{ К}$). Значение k_{21} найдено при комнатной температуре методом электрического разряда в струе. В [8] приводится нижняя граница k_{21} . В работе [11] приведены оценки k_{24} , k_{29} и k_{38} . Значение k_{26} определено расчетным путем [8] из известной константы обратной реакции и константы равновесия для диапазона температур $300 \div 2000 \text{ К}$. Таким же образом получена k_{27} для $T = 1000 \div 4000 \text{ К}$ [8]. k_{25} вычислена нами на основе константы равновесия и известной [8] константы скорости обратной реакции. В работе [12] при изучении пламени хлорной кислоты найдена $k_{32} = 10^{11,9 \pm 1,5} \times \exp\left(-9600 \frac{-2500}{+7500} RT\right)$, которая удовлетворительно согласуется с данными других авторов, полученными при низких T , а значение, принятое в [9], лежит в пределах разброса этого определения при температурах пламени. В [9] также сделана оценка k_{35} . Ввиду сильной экзотермичности реакции 35 энергия активации принята равной нулю. Предэкспонент равен нормальному со стерическим фактором 0,001. Константы k_{34} и k_{45} приняты авторами [13] как компромисс измерений других авторов при высоких и низких температурах, а также на основе своих измерений в ударных волнах, дающих слабую температурную зависимость этих констант при высоких температурах.

Значение k_{36} получено в [8] на основании данных семи работ в диапазоне $T = 293 \div 1500 \text{ К}$. Величина $k_{37} = \left(1,0 \begin{matrix} + 1,0 \\ - 0,5 \end{matrix}\right) \cdot 10^{10}$ определена в эксперименте с ударными волнами при $T = 2720 \div 3070 \text{ К}$, причем температурная зависимость константы не обнаружена [14]. В работе [15] приведены $k_{40} = 10^{10}$ и $k_{39} = 2 \cdot 10^{10} \exp(-1000/RT)$, принятые для расчета кинетики превращений HCN в водородно-воздушном пламени. Величины k_{37} , k_{39} , k_{41} найдены на основе сопоставления результатов эксперимента и расчета без учета реакции 8 в приближенной постановке задачи [1]. В [16] приведен лишь тепловой эффект реакции 41. Там же дано значение k_{42} , определенное при $T = 1950 \div 2380 \text{ К}$ в эксперименте по изучению превращений малых добавок HCN в пламени. Величина k_{43} рекомендована для диапазона температур $300 \div 2500 \text{ К}$ на основе

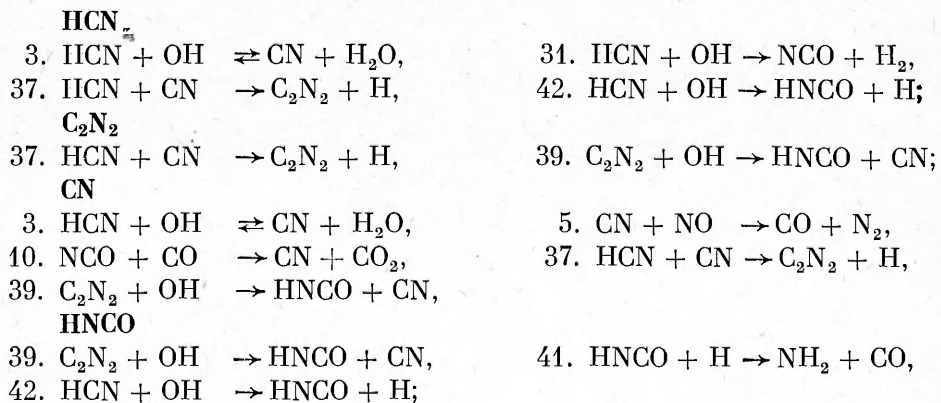
Таблица 2

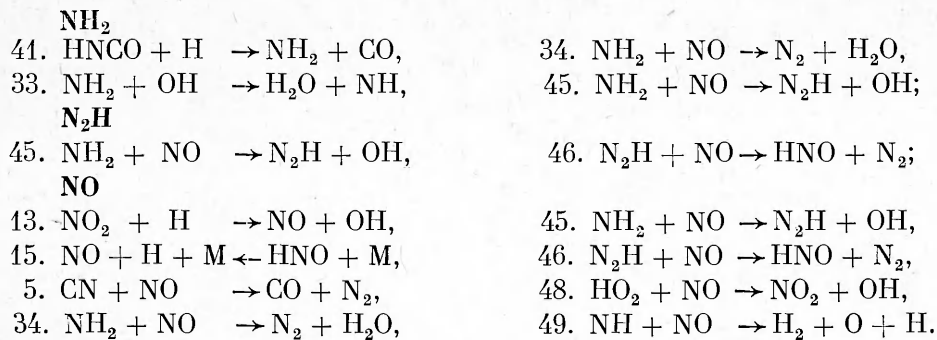
Компонент	σ_i	ε_i/k	Компонент	σ_i	ε_i/k
O	3,05	106,7	NH	3,312	65,3
O ₂	3,467	106,7	NH ₂	3,133	308,6
H	3	37	HNO	2,858	171,4
H ₂	2,183	246	CO	3,32	32,8
OH	3,147	79,8	CO ₂	4,55	1,86
H ₂ O	2,8	260	CN	3,856	75
HO ₂	3,068	168	HCN	3,63	569,1
N	3,298	71,4	NCO	3,8	500
N ₂	3,798	71,4	C ₂ N ₂	4,36	348,6
NO	3,47	119	HNCO	4,3	600
NO ₂	3,47	119	N ₂ H	3,1	301
N ₂ O	3,54	193			

данных нескольких работ [8]. k_{44} определена при $T = 1400 \div 2500$ К (0,02% реагента в аргоне) [17]. В [13] приведена оценка k_{46} . Значение k_{47} оценено в [13] на основе неполных и косвенных данных других авторов. Величина k_{49} , приведенная в табл. 1, принята в работе [15] для описания реакций в пламени, ранее получена при комнатной температуре методом импульсного радиолитиза.

Анализ проводится на основе стационарного решения полной системы уравнений Навье — Стокса реагирующего газа, приведенной вместе с методом ее решения в [18]. Замыкание системы производится заданием на границе расчетной области экспериментальных значений искомых функций [2] или их производных. Параметры потенциала Леннарда — Джонса, необходимые для описания переносных свойств смеси, задаются с помощью эмпирических соотношений $\sigma_{ij} = 0,5(\sigma_i + \sigma_j)$, $\varepsilon_{ij}/k = \sqrt{\varepsilon_i/k \cdot \varepsilon_j/k}$ и данных из [19, 26], приведенных в табл. 2. Неизвестные параметры потенциала для частиц NCO, HNCO, N₂H приняты на основе грубой оценки. Константы скоростей реакций 37, 39, 41 оценены в [1] путем сопоставления экспериментальной и расчетной ширины зоны распада HCN, взятой из решения уравнений Эйлера реагирующего газа. Учет диссипативных процессов диффузии и теплопроводности позволяет точнее оценить константы скорости: удовлетворительное согласие результатов расчета с экспериментом получается лишь при $10^{11} \leq k_{371}$, $7 \cdot 10^{10} \leq k_{39f}$, $5 \cdot 10^{11} \leq k_{41f}$; если $k_{37f} = 0$. Более точная оценка на основе имеющихся экспериментальных данных затруднительна.

Основные стадии цепного механизма образования и расходования HCN и NO при $k_{37f} = 0$ протекают с участием следующих компонентов:





Данные для каждого i -го компонента о максимальных из производств и расходов величинах B_i , приведенные в табл. 3, выявляют важность активных частиц OH, CN, H, NH₂, C₂N₂, N₂H для принятой кинетической схемы. Роль частицы N₂H, а также элементарных стадий с ее участием в процессе горения других азотсодержащих систем обсуждалась в [13]. Подтверждается выявленная в [1] существенная роль стадий 45 и 46: их исключение ведет к невозможности газовой фазы на расстояниях ≤ 3 мм от поверхности горения. Главным источником образования N₂H является реакция разветвления цепи 45, протекающая с участием NH₂, расходования — реакция продолжения цепи 46. Приведенный выше механизм образования NH₂ (стадий 37, 39, 41) с участием промежуточных частиц C₂N₂ и HNCO дает согласие с экспериментом лишь при завышенных, согласно оценкам [14—16], более чем на порядок значениях k_{37} , k_{39} , k_{41} . Основная причина завышения состоит в необходимости достаточно быстрой генерации HNCO и H и конкурирующем расходе активных частиц H, OH по каналам, отличным от 39, 41.

Вследствие изменения направления протекания реакции 3 в области высоких температур не удается также улучшить полученное в [1] совпадение экспериментальных и расчетных данных для компонентов HCN и NO с помощью вариации k_{37f} , k_{39f} , k_{41f} . Поэтому проанализированы другие возможные пути образования NH₂ и расходования HCN. Выявлена реакция $8. \text{HCN} + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{CO}$, протекающая в одну стадию без образования промежуточных частиц. Для оценки ее кинетических параметров проведены дополнительные расчеты при значениях $k_{37f} = 1,5 \cdot 10^{10}$, $k_{39f} = 2 \cdot 10^{10}$, $k_{41f} = 10^{10}$, взятых из [14—16]. Интенсивное протекание реакции в области $0 \leq x \leq 3$ мм возникло в случае выполнения условий: $k_{8f} \geq 10^9$, $E_{8f} > 5000$ и $k_{8f} \geq 2 \cdot 10^9$, $E_{8f} = 0$ при $T = 1000$ К. Вследствие экзотермичности реакции в дальнейшем полагалось $E_{8f} = 0$.

Т а б л и ц а 3

Компо- нент	B_i		Компо- нент	B_i	
	$k_{8f}=0$	$k_{8f}=2 \cdot 10^9$		$k_{8f}=0$	$k_{8f}=2 \cdot 10^9$
O	0,16	0,17	NH	0,16	0,19
O ₂	0,012	0,011	NH ₂	0,25	0,48
H	0,8	0,43	HNO	0,27	0,26
H ₂	0,46	0,29	CO	0,69	0,69
OH	0,96	1,00	CO ₂	0,21	0,17
H ₂ O	0,39	0,37	CN	0,61	0,24
HO ₂	0,096	0,094	HCN	0,63	0,63
N	0,017	0,022	NCO	0,11	0,09
N ₂	0,78	0,74	C ₂ N ₂	0,35	0,036
NO	1,00	0,97	HNCO	0,48	0,069
NO ₂	0,17	0,15	N ₂ H	0,24	0,24
N ₂ O	0,13	0,12			

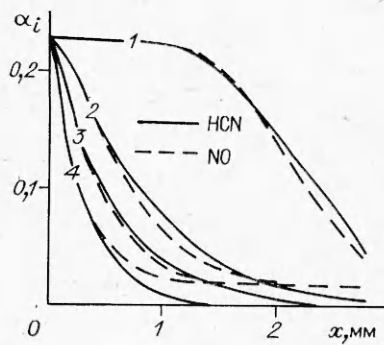
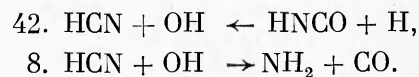
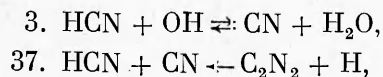


Рис. 1.

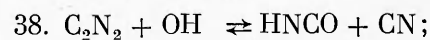
Результаты вариации k_{sf} при взятых из [1, 2] экспериментальных ($x=0$) и расчетных ($x=3$ мм) значениях искомых функций приведены на рис. 1. Линии 1 соответствуют $k_{sf}=10^9$, 2 — $2 \cdot 10^9$, 3 — $3 \cdot 10^9$, 4 — $2 \cdot 10^8 \cdot T^{0,6} \exp(-5000/RT)$. Здесь и ниже $x=0$ соответствует поверхности горения; α_i — мольная концентрация i -го компонента. Видна сильная зависимость ширины зоны распада HCN от значения k_{sf} , возможность достаточно точной аппроксимации экспериментальных данных. Протекание процесса при $k_{sf}=10^9$ обусловлено исключительно граничным условием и процессами диффузии и теплопроводности: при задании на правой границе расчетной области градиентов искомых функций равными нулю воспламенение не происходит.

Расчетные кривые при $k_{sf}=2 \cdot 10^9$ и указанных выше граничных условиях вместе с экспериментальными данными приведены на рис. 2, а—в. Трехзонная структура распределения максимумов активных частиц C_2N_2 , NH_2 , H, OH обусловлена процессами распада HCNCO, HCN и диссоциации H_2O в области высоких температур. Учет реакции 8, несмотря на конкурирующее влияние реакции 3 ($k_{3f}/k_{sf} = T^{0,6} \exp(-\frac{2500}{RT})$), приводит к перераспределению степени важности активных частиц (см. табл. 3), к смене пути образования NH_2 : 98% NH_2 образуется по реакции 8. Компоненты N_2H и NO реагируют по прежней схеме, изменения в протекании процесса с участием других компонентов приведены ниже:

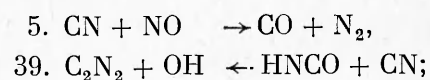
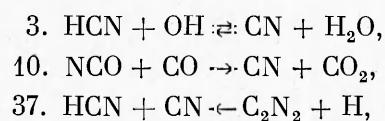
HCN



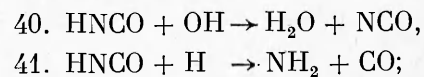
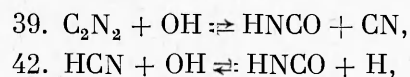
C_2N_2



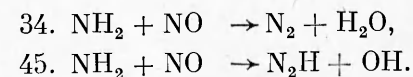
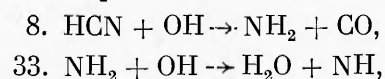
CN



HNCО



NH_2



Распределение искомых функций для упрощенных кинетических механизмов, полученных путем исключения реакций 1, 4, 6, 7, 9, 12, 16, 17, 19—21, 24, 30, 31, 34—36, 41, 44, дающих вклад $<30\%$ в производство соответствующих компонентов, а также компонентов с малым производством (O_2 , N, C_2N_2 , HNCО, NCO, HO_2) приведено на рис. 3, где кривая 1 соответствует полному набору компонентов, 2—7 — исключены компоненты O_2 , O_2-N , $O_2-C_2N_2$, $O_2-HNCО$, O_2-NCO , O_2-HCO , O_2-HO_2 соответственно. Исключение указанных выше реакций (кривая 1) приводит к сокращению ширины зоны распада HCN в 2 раза. Согласие с экспериментом получается при $k_{sf}=1,5 \cdot 10^9$.

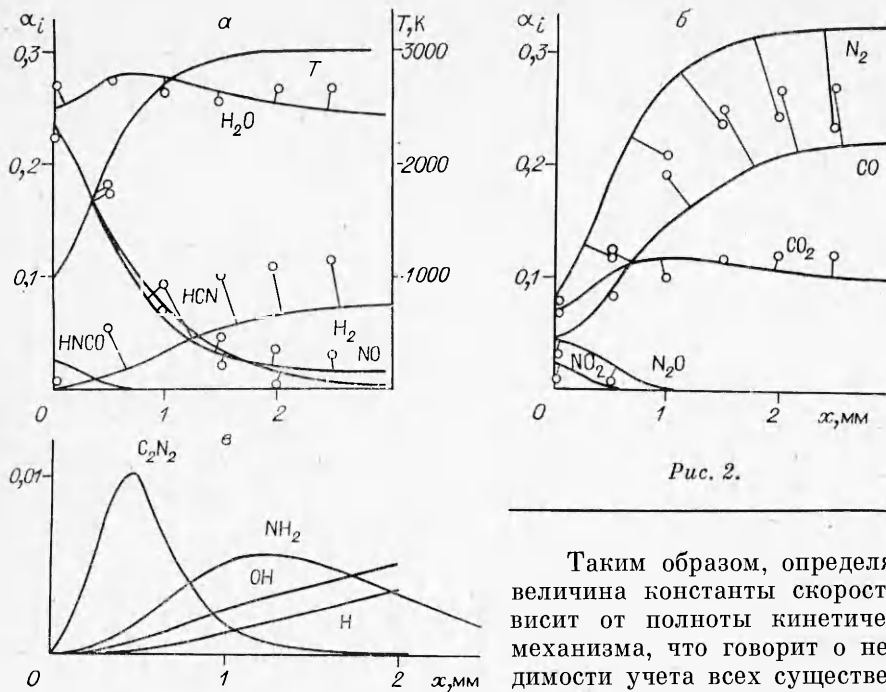


Рис. 2.

Таким образом, определяемая величина константы скорости зависит от полноты кинетического механизма, что говорит о необходимости учета всех существенных стадий при определении констант скорости. Падение температуры, связанное с исключением частиц N (см. рис. 3, 3—7) и HO_2 (кривая 7), объясняется ростом концентраций H, OH, H_2O вследствие перекрытия каналов их расходования (исключения стадий 14, 28, 29 и 47, 48). Это подтверждается расчетом варианта с исключенными O_2 , C_2N_2 , HNCO, NCO (см. рис. 3, 8). Кинетический механизм в этом случае включает стадии 3, 5, 8, 13, 14, 15, 18, 22, 25—29, 33, 43, 45—49 и после незначительной коррекции константы k_{8f} может служить для достаточно полного описания процессов в светящейся зоне пламени. Заметим, что добавление реакции 34 к этому механизму (конкурирующая к стадии 45) с принятой константой скорости приводит к значительному увеличению зоны распада HCN. Согласование экспериментальной и расчетной зон распада может быть достигнуто путем вариации k_{34f} и k_{35f} в 1—1,5 раза.

Следовательно, хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных при значительной вариации констант k_{37f} , k_{39f} и k_{41f} (вплоть до исключения указанных реакций) позволяет постулировать реальное протекание реакции 8.

С учетом эффектов диффузии и теплопроводности можно сделать некоторое заключение о протекании процесса в целом. В эксперименте значение конвективного потока энергии на холодной границе конденсированной фазы равно $1,62 \cdot 10^5$ Дж/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), мольный расход гексогена $0,00195$ кмоль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), $T_r \sim 600$ К. Расчетные значения потока энергии в газовой фазе при $k_{37f} = 1,5 \cdot 10^{11}$, $k_{39f} = 2 \cdot 10^{11}$, $k_{41f} = 10^{12}$, $k_{8f} = 0$ и принятом мольном составе в зависимости от температуры на левой границе расчетной области:

T, K	600	1000	1100	1200
$q/10^5, \text{Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	5,4	2,2	1,92	1,28

Баланс энергии достигается при $T \approx$

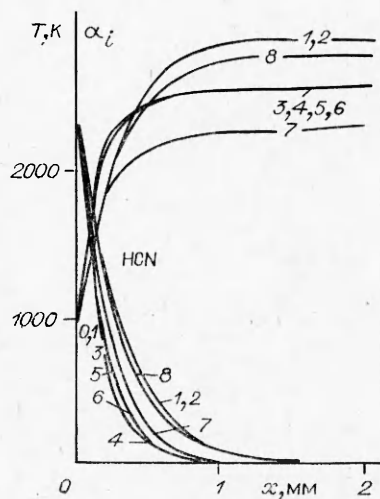
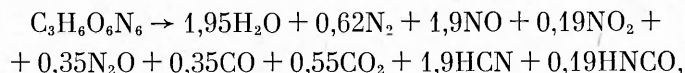


Рис. 3.

Т а б л и ц а 4

α	L , мм	$q/10^5$, Дж/(м ² ·с)	m , кмоль/ (м ² ·с)
0,1	0,075	3,4	0,0013
0,2	0,06	2,5	0,0026
0,3	0,051	1,7	0,00404
0,4	0,042	1,0	0,0058

мольной доли α паров ($\alpha_n(0) = \alpha$, $\alpha_n(3 \text{ мм}) = 0$), брутто-реакции распада пара



кинетического механизма из табл. 1 и различных констант скорости распада пара, приведенных в [21—23]. Стехиометрические коэффициенты брутто-реакции получены по экспериментальным данным о составе продуктов горения при $x = 3$ мм без учета диффузионных потоков. Мольные концентрации стабильных компонентов при $x = 0$ составляли $(1 - \alpha)$ часть от их экспериментальных значений, $T = 600$ К. Неизвестные коэффициенты бинарной диффузии пара взяты в расчетах в 3—18 раз меньшими, чем у H_2O . Результаты расчета: ширина зоны распада пара L , величина потока энергии и мольного потока пара m у поверхности горения в зависимости от α при наименьшей из рассмотренных констант скорости $k = 5 \cdot 10^{11} \exp(-29900/RT) \text{ с}^{-1}$ [21] — приведены в табл. 4. В рамках принятых допущений при всех $0 \leq \alpha \leq 1$ не удается получить одновременно баланс энергии между конденсированной и газовой фазами и величину массового потока пара гексогена, меньшую массового расхода гексогена: брутто-реакция оказывается слишком экзотермичной и быстрой. Этот, а также известный факт [24] об ингибирующем влиянии окиси азота на скорость распада пара гексогена указывают на многостадийность процесса распада пара.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбида Л. В. и др. ФГВ, 1986, 23, 5, 54.
2. Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Мадирбаев В. Ж. ФГВ, 1984, 20, 3, 43.
3. Davies P. V., Thrush B. A. Trans. Far. Soc., 1968, 64, 1836.
4. Fifer R. A., Holmes H. E. J. Phys. Chem., 1982, 86, 2935.
5. Miyauchi T., Mori Y., Imamura A. 16-th Symp. (Intern.) on Combustion. The Comb. Inst., 1977.
6. Mulvihill J. N., Phillips L. F. 15-th Symp. (Intern.) on Combustion. The Comb. Inst., 1974.
7. Albers E. A., Hoyerman K. e. a. Ibid.
8. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозфазных реакций.— М.: Наука, 1970.
9. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Терещенко А. Г. и др. ФГВ, 1982, 18, 2, 61.
10. Engleman V. S. Survey and evaluation of kinetic data on reactions in methane — air combustion. Report of US Environmental Protection Agency NOEPA-600/2-76-003.— Washington, 1976.
11. Takagi T., Tatsumi T. Comb. Flame, 1979, 35, 1, 17.
12. Коробейничев О. П., Орлов В. П. Хим. физика, 1983, 2, 11, 1585.
13. Salimian S., Hanson R. K., Kruger C. H. Comb. Flame, 1984, 56, 1, 83.
14. Szekely A., Hanson B. K., Boruman C. T. Int. J. Chem. Kinetics, 1983, 15, 11, 1237.
15. Phillips L. F. Comb. Flame, 1976, 26, 3, 379.
16. Haunes B. S. Comb. Flame, 1977, 28, 2, 113.
17. Веденев В. М., Кибкало А. А. Константы скорости газозфазных реакций.— М.: Наука, 1972.
18. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Терещенко А. Г. и др. Хим. физика, 1982, 1, 12, 1711.
19. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: Справочник/Под ред. В. П. Глушко. Т. 1.— М.: ВИНТИ, 1971.
20. Benreuve M., Caveny L. H. e. a. 16-th Symp. (Intern.) on Combustion. The Comb. Inst., 1977.
21. Беляева М. Е., Клименко Г. К.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций.— Черноголовка, 1977.
22. Robertson A. V. Trans. Far. Soc., 1949, 45, 35.
23. Rogers R. N., Daub G. W. Anal. Chem., 1973, 45, 3, 590.

24. Буров Ю. М., Назин Г. М. Кинетика и катализ, 1982, 23, 1, 12.
 25. Benneken M., Caveny L. H. AIAA J., 1981, 9, 10, 1276.
 26. Taeko Sano. Comb. Sci. Technol., 1982, 29, 261.

Поступила в редакцию 25/VI 1987

ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСИ АЗОТА В ПЛАМЕНИ ПРИ СЛАБЫХ ОТКЛОНЕНИЯХ ОТ РАВНОВЕСИЯ

А. Н. Липатников, И. П. Назаров, В. Н. Простов
 (Долгопрудный)

Образование NO из азота воздуха в равновесных продуктах сгорания хорошо изучено [1], однако вблизи фронта пламени данный процесс исследован недостаточно. Считается, что повышенная скорость образования w_{NO} вблизи фронта пламени объясняется для бедных и умеренно богатых пламен при атмосферном давлении сверхравновесной концентрацией атомарного кислорода [2]. Прямые же экспериментальные подтверждения данной гипотезы отсутствуют, а результаты расчетов w_{NO} и концентрации атомарного кислорода [O] у различных авторов противоречивы. Такая ситуация может быть обусловлена различием подходов к определению w_{NO} и [O] в неравновесных условиях, несовершенным знанием кинетических констант и т. д. В данной работе проводится сравнительный анализ двух наиболее распространенных подходов к определению w_{NO} и [O] в неравновесных условиях — кинетического расчета и метода частичного равновесия [3].

Сопоставление проводится на примере расчета адиабатического горения метановоздушной смеси в условиях идеального перемешивания. Схема окисления метана и константы скорости прямых реакций представлены в таблице [4], константы равновесия взяты из [5].

Реакции	k_0	n	Θ
1. $CH_4 + M = CH_3 + H + M$	$1 \cdot 10^{12}$	0	44 500
2. $CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$	$2,8 \cdot 10^7$	0	2 500
3. $CH_4 + O = CH_3 + OH$	$2 \cdot 10^7$	0	4 640
4. $CH_4 + H = CH_3 + H_2$	$6,9 \cdot 10^7$	0	5 950
5. $CH_3 + O_2 = CHO + H_2O$	$2 \cdot 10^4$	0	0
6. $CH_3 + O = CHO + H_2$	$1 \cdot 10^8$	0	0
7. $CHO + OH = CO + H_2O$	$1 \cdot 10^8$	0	0
8. $CHO + M = CO + H + M$	$2 \cdot 10^6$	0,5	14 400
9. $CO + OH = CO_2 + H$	$5,6 \cdot 10^5$	0	545
10. $H + O_2 = O + OH$	$2,2 \cdot 10^8$	0	8 340
11. $O + H_2 = OH + H$	$1,7 \cdot 10^7$	0	4 750
12. $O + H_2O = OH + OH$	$5,8 \cdot 10^7$	0	9 070
13. $H + H_2O = H_2 + OH$	$8,4 \cdot 10^7$	0	10 100
14. $O + N_2 = NO + N$	$1,4 \cdot 10^8$	0	37 900
15. $N + O_2 = NO + O$	$6,4 \cdot 10^3$	1	3 140
16. $OH + N = NO + H$	$4 \cdot 10^7$	0	0
17. $H + OH + M = H_2O + M$	$4 \cdot 10^7$	-1	0
18. $H + H + M = H_2 + M$	$1,5 \cdot 10^6$	-1	0
19. $O + O + M = O_2 + M$	$4 \cdot 10^5$	-1	0
20. $O + H + M = OH + M$	$5,3 \cdot 10^3$	0	2 780

Примечание. $k = k_0 T^n \exp(-\Theta/T)$ (m^3 , моль, с, К).