

Ю. И. Рубцов, А. И. Казаков, Н. Г. Самойленко,  
Л. П. Андриенко, Е. Ю. Рубцова, Г. Б. Манелис

## КИНЕТИКА ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТЬ ТЕПЛОВОГО САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПРИ СУШКЕ ЗЕРНА ПШЕНИЦЫ

При различных парциальных давлениях кислорода в системе исследована кинетика тепловыделения в процессе окисления и термодеструкции зерновых продуктов с использованием дифференциального микрокалориметра ДАК-1-2. Оценены адиабатические периоды индукции и критические размеры слоя зерновых продуктов на металлической поверхности (граничные условия первого рода) в отсутствие теплоотдачи с другой поверхности. Установлено, что при определяющей роли процессов термодеструкции тепловое самовоспламенение будет происходить в вырожденном режиме.

Вопросы безопасности при переработке и хранении зерновых продуктов имеют большое значение, так как пожары и взрывы, возникающие при нарушениях технологического режима, приводят к потерям зерна и значительным разрушениям оборудования, строительных конструкций, к травмированию и гибели людей. В работе рассмотрены вопросы теплового самовоспламенения зерна пшеницы и отходов подработки зерна (половы) применительно к процессу сушки в зерносушилках шахтного и рециркуляционного типов [1]. Рабочие режимы зерносушилки рассчитаны на ограниченное время пребывания продукта в зоне высокой температуры, особенно в зерносушилках рециркуляционного типа. При температуре теплоносителя 300—370 °C температура зерна не превышает 50—60 °C, при этом окислительные процессы не успевают развиться и зерно сохраняет свое качество. Но когда образуется застойная зона, время пребывания зерна в области высокой температуры может быть достаточным для развития окисления и воспламенения.

Возможность теплового самовоспламенения определяется нарушением баланса между теплоприходом за счет термических превращений и окисления зерна и половы и теплопотерями в окружающую среду, поэтому решающее значение имеет правильная оценка возможных скоростей тепловыделения в изучаемых системах. Наибольшее количество тепла может быть получено в процессе окисления зерна кислородом воздуха, но превращения в застойной зоне должны проходить в основном в условиях затрудненного подвода воздуха, поэтому исследовать кинетику тепловыделения нужно при разном содержании кислорода в воздухе и в пределе при полном его отсутствии.

Скорости тепловыделения исследовались на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-2 [2] в температурном диапазоне  $T = 149 \div 270,7$  °C. Реакция проводилась в длинных стеклянных ампулах, выходящих за пределы калориметра и имеющих сверху свободный объем и устройство для сбрасывания навески зерна в ячейку калориметра. Ампула может быть откачана и заполнена газовой смесью заданного состава. Использовалось целое пшеничное зерно урожая 1991 г. через 1—3 месяца после уборки с исходной влажностью 11,5 % и половы с этого же зерна. Влажность определена вакуумной сушкой до постоянной массы при 140 °C.

Измерение скоростей термодеструкции зерна и половы в вакууме проведено при  $T = 214 \div 270,7$  °C, полученные значения начальных скоростей тепловыделения приведены в табл. 1. В первом приближении кинетические кривые могут быть описаны уравнением первого порядка, хотя иногда наблюдалось небольшое увеличение удельной скорости, соответствующей очень слабому автокатализу. Надо отметить, что даже в отсутствие кислорода и связанных с ним окислительных процессов при распаде зерна и половы выделяется тепло, причем для половы скорость тепловыделения в 5—7 раз выше. Этот процесс обусловлен экзотермичностью реакции распада целлю-

© Ю. И. Рубцов, А. И. Казаков, Н. Г. Самойленко, Л. П. Андриенко, Е. Ю. Рубцова, Г. Б. Манелис, 1994.

Т а б л и ц а 1  
Константы скорости термической деструкции  
и окисления кислородом воздуха зерна и поло-  
вы пшеницы

$T, ^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^6, 1/\text{с}$	$k_2 \cdot 10^6, 1/\text{с}$	$k_3 \cdot 10^6, 1/\text{с}$
14,9	—	4,2	0,11
		20	0,53
162	—	11	0,27
		33	0,80
182	—	30	0,44
		140	2,1
214	2,1	130	1,5
	11	640	6,7
241	9,7	560	4,7
	58	1200	6,7
252,3	20	670	4,7
	120	1100	7,5
263	26	670	6,1
	190	1100	7,5
270,7	39	780	3,9
	270	940	7,6

П р и м е ч а н и е. Над чертой — значения констант для зерна, под чертой — для половы.

увеличивается. Исследование окисления при атмосферном давлении воздуха проведено при  $T = 149 \div 270 ^\circ\text{C}$ . Скоростные кривые тепловыделения при взаимодействии зерна и половы с воздухом подобны, для половы скорость выделения тепла в 3—4 раза выше. Процесс может быть описан суммой двух независимых реакций первого порядка: относительно быстрая реакция с выделением 120—200 кДж на 1 кг зерна ( $k_2$ ) и гораздо более медленная с выделением около 8000 кДж / кг ( $k_3$ ); эта стадия в большинстве экспериментов до конца не доводилась. Полная теплота сгорания зерна в кислороде определена в калориметре АКС-8 [3] равной 16 600 кДж / кг. Эта величина в исследованном температурном диапазоне не достигается, так как остается довольно значительный обуглившийся остаток (см. табл. 1).

Зависимости  $k_2$  и  $k_3$  от температуры для зерна при  $T = 240 ^\circ\text{C}$ , а для половы при  $220 ^\circ\text{C}$  имеют излом, выше этих значений зависимость  $k(T)$  слабая, а при более низких  $T$

$$\begin{aligned} k_2 &= 3,9 \cdot 10^5 \exp(-10,5 \cdot 10^3/T) \text{ с}^{-1}, & (\text{для зерна}) \\ k_3 &= 2,0 \cdot 10^2 \exp(-9 \cdot 10^3/T) \text{ с}^{-1}; \\ k_2 &= 18 \cdot 10^5 \exp(-10,5 \cdot 10^3/T) \text{ с}^{-1}, \\ k_3 &= 9,3 \cdot 10^2 \exp(-9 \cdot 10^3/T) \text{ с}^{-1}. & (\text{для половы}) \end{aligned}$$

При  $T < 180 ^\circ\text{C}$  для зерна в начале эксперимента происходит поглощение тепла, быстро переходящее затем в выделение тепла с приведенными выше константами. Это, очевидно, связано с испарением из зерна оставшейся в нем воды, для половы этот процесс заканчивается уже за время прогрева до исследуемой температуры.

Наличие двух независимых стадий определяется либо различием в истинных скоростях окисления компонентов в массе зерна или половы, либо различиями в доступности их кислороду воздуха, т. е. различиями в скорости диффузии в разных участках. В пользу первого предположения говорит слишком сильная для диффузии зависимость скорости от температуры, а в пользу второго — более высокая скорость тепловыделения половы, где характеристические размеры для диффузии меньше. С большей константой скорости  $k_2$ , исходя из наблюдаемых теплот стадий, окисляется только 0,025 всей массы, а остальные 0,975 окисляются с константой  $k_3$ .

лозы на углерод и воду, он наблюдается и при разложении других содержащих целлюлозу материалов. Тепловой эффект реакции  $Q = 400$  кДж на 1 кг зерна или половы, что соответствует адиабатическому разогреву зерна на  $240 ^\circ\text{C}$  (теплоемкость зерна измерена в диапазоне  $20 \div 60 ^\circ\text{C}$  и равна 1,66 кДж/(кг·К), а зависимость константы скорости от температуры имеет вид

$$\begin{aligned} k_1 &= 4,2 \cdot 10^5 \exp(-12,5 \cdot 10^3/T) \text{ с}^{-1} \\ &\quad (\text{для зерна}), \\ k_1 &= 18 \cdot 10^5 \exp(-12,5 \cdot 10^3/T) \text{ с}^{-1} \\ &\quad (\text{для половы}). \end{aligned}$$

Таким образом, вполне заметно тепло выделяется и без кислорода, в принципе этот процесс при плохой внешней теплоотдаче может привести к тепловому самовоспламенению системы.

При введении в ампулу воздуха скорость тепловыделения сильно

Обращает на себя внимание близость значений  $k_1$  и  $k_3$  для зерна, для половы  $k_1$  даже выше. Вполне вероятно, что термическая деструкция является и первой стадией медленного окисления, образующиеся при распаде радикалы могут быть инициаторами окислительных, вероятно цепных, процессов. Различия в скоростях тепловыделения при термическом распаде и окислении могут определяться разностью в теплотах этих процессов, а не различием скоростей.

Излом на аррениусовых прямых для  $k_2$  и  $k_3$  с увеличением температуры определяется сменой лимитирующей стадии в гетерогенном процессе окисления с кинетической стадии или внутренней диффузии по зерну на внешнюю диффузию кислорода по трубке ампулы к поверхности зерна или половы. Коэффициент диффузии кислорода в воздухе при  $20^\circ\text{C}$   $D = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{s}$  [4], соответственно при  $T = 220 \div 240^\circ\text{C}$   $D = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{s}$ , концентрация  $[\text{O}_2]$  в воздухе  $8,7 \text{ моль}/\text{м}^3$ , длина ампулы  $0,5 \text{ м}$ , площадь сечения  $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ . В этих условиях скорость диффузии кислорода в зону калориметрической ячейки составляет  $28 \cdot 10^{-8} \text{ моль}/\text{s}$ . Излом зависимости наблюдается при скоростях тепловыделения  $0,015 \div 0,030 \text{ Дж}/\text{s}$ , что соответствует потреблению кислорода  $(2 \div 4) \cdot 10^{-8} \text{ моль}/\text{s}$ . Так как  $D \sim T^{1,5}$  при  $p = \text{const}$ , при более высоких температурах наблюдаемая скорость окисления растет относительно слабо.

Количество кислорода в застойной зоне может быть значительно ниже по сравнению с воздухом, так как для сушки обычно используется смесь воздуха с топочными газами, и кислород расходуется на окисление зерна и половы. Поэтому исследовано влияние на скорость тепловыделения при  $214^\circ\text{C}$  содержания кислорода при замене его на  $\text{CO}_2$ . Полученные скоростные кривые также могут быть описаны суммой двух независимых реакций первого порядка, причем  $k_2$  и  $k_3$  уменьшаются пропорционально  $p_{\text{O}_2}$  в газовой смеси, а нижним пределом скорости при полной замене кислорода на  $\text{CO}_2$  является скорость тепловыделения при пиролизе в вакууме, т. е. константы  $k_1$ . В целом зависимость скорости тепловыделения от состава конденсированной и газовой фаз может быть представлена в следующем виде:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 Q_1 (1 - \eta_1 - \eta_2 - \eta_3) + [k_2 Q_2 \alpha (1 - \eta_2) + k_3 Q_2 (1 - \alpha) (1 - \eta_3)] \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0}.$$

Здесь  $\eta_{1-3}$  — степени превращения в стадиях с  $k_{1-3}$ ;  $p_{\text{O}_2}$ ,  $p_{\text{O}_2}^0$  — объемная доля кислорода в используемой смеси и в чистом воздухе.

Анализ реальных скоростей отдельных стадий показывает, что уже при наличии в газе  $2 \div 3\%$  кислорода стадией с  $k_1$  можно пренебречь, собственное тепловыделение существенно только при малом содержании кислорода.

Для сравнения с закономерностями термодеструкции и окисления зерна в открытой системе исследована кинетика разложения зерна в атмосфере воздуха в запаянной ампуле, полностью термостатируемой в калориметре, из которой исключено удаление летучих примесей и продуктов реакции с  $m/V = 3,6 \cdot 10^2 \text{ кг}/\text{м}^3$  в интервале  $T = 150 \div 190^\circ\text{C}$ . Скорость реакции увеличивается по ходу разложения и до  $60 \div 70\%$  глубины разложения описывается уравнением автокатализической реакции первого порядка

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dt} &= k_4 (1 - \eta) + k_5 \eta (1 - \eta), \\ k_4 &= 3,6 \cdot 10^{14} \exp(-19,6/T) \text{ с}^{-1}, \\ k_5 &= 8,1 \cdot 10^{11} \exp(-15,7/T) \text{ с}^{-1}, \end{aligned}$$

а полный тепловой эффект равен  $520 \text{ кДж}$  на  $1 \text{ кг}$  зерна. Начальная скорость тепловыделения в закрытой системе выше скорости окислительной деструкции в открытой системе, что может быть связано с сохранением в закрытой системе летучих катализаторов и повышением давления  $\text{O}_2$  с температурой. Следовательно, возникновение замкнутых объемов при сушке зерна будет приводить к увеличению пожароопасности.

Полученные кинетические закономерности позволяют проанализировать особенности теплового самовоспламенения при окислении кислородом

Т а б л и ц а 2  
Верхние значения параметра  $\gamma$  для невырожденного и вырожденного взрыва

$\beta$	$\gamma_{\text{пр}}$	$\gamma''_{\text{пр}}$
0	0,08	0,185
0,03	0,065	0,17
0,06	0,05	0,15
0,08	0,04	0,135
0,10	0,035	0,125
0,15	0,015	0,095

воздуха и термодеструкции в инертной атмосфере пшеничной полосы и зерна и провести оценку некоторых характеристик самовоспламенения. Известно [5], что способность реакционной системы к тепловому самовоспламенению определяется безразмерными параметрами  $\bar{\beta} = \frac{RT_0}{E}$  и  $\gamma = \frac{c}{Q} \frac{RT_0^2}{E}$ , где  $E, Q, c$  — соответственно энергия активации, тепловой эффект, удельная теплоемкость;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T_0$  — температура окружающей среды. С ростом этих параметров меняется и физическая картина теплового взрыва.

В параметрическом пространстве  $\beta, \gamma$  можно выделить три области. В первой области картина протекания процесса близка к классической. Критические условия выражены четко. Сильное тепловое самоускорение определяет протекание процесса, выгорание мало. Зависимость характеристик теплового взрыва от  $\beta$  и  $\gamma$  носит поправочный характер. Выражения для критического условия  $\delta_{kp}$  и периода индукции  $\tau_0$  над пределом теплового взрыва имеют вид [7]

$$\delta_{kp} = \delta_0 (1 + \beta) (1 + 2,4\gamma^{2/3}) \left[ \frac{Bi}{2} (\sqrt{Bi^2 + 4} - Bi) \exp \frac{\sqrt{Bi^2 + 4} - Bi - 2}{Bi} \right], \quad (1)$$

$$\tau_0 = (1 + 2\beta) \left[ 1 + 0,62 \frac{1 - 4\Delta^{-2}\sqrt{\gamma}}{(\Delta - 0,95)^{0,9}} \right] \left[ 1 - \frac{[1 + 1,5(1 - 0,1\Delta)n]}{16(1 + Bi)} \right]. \quad (2)$$

Здесь  $\delta = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} d^2 k_0 e^{-E/RT_0}$ ;  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $d$  — характерный размер области;  $\delta_0$  — значение  $\delta_{kp}$ , полученное в стационарной теории [5];  $Bi = \frac{\alpha d}{\lambda}$  — критерий Био;  $\alpha$  — коэффициент внешней теплоотдачи;  $\Delta = \delta/\delta_{kp}$  — степень удаления от предела теплового взрыва. Значения верхней границы этой области  $\gamma_{\text{пр}}$  для различных значений  $\beta$  приведены в табл. 2 [6].

Во второй области картина теплового взрыва вырождается. Понятие критического условия теряет смысл, так как ширина переходной области от

Характеристики самовоспламенения полосы при окислительной

$T_0, ^\circ\text{C}$	$2d_{kp} \cdot 10^2, \text{м}$	ЧИнд (с) при $\Delta = d^2/d_{kp}^2$				
		1,1	1,3	1,5	2,0	2,5
140	6,2	$3,41 \cdot 10^4$	$2,18 \cdot 10^4$	$1,83 \cdot 10^4$	$1,53 \cdot 10^4$	$1,42 \cdot 10^4$
160	3,6	$11,47 \cdot 10^2$	$7,32 \cdot 10^3$	$6,16 \cdot 10^3$	$5,14 \cdot 10^3$	$4,78 \cdot 10^3$
180	2,2	$4,25 \cdot 10^3$	$2,72 \cdot 10^3$	$2,29 \cdot 10^3$	$1,91 \cdot 10^3$	$1,78 \cdot 10^3$
200	1,4	$17,17 \cdot 10^2$	$11,04 \cdot 10^2$	$9,31 \cdot 10^2$	$7,78 \cdot 10^2$	$7,23 \cdot 10^2$
220	1,0	$7,49 \cdot 10^2$	$4,84 \cdot 10^2$	$4,08 \cdot 10^2$	$3,42 \cdot 10^2$	$3,18 \cdot 10^2$
240	0,6	$3,51 \cdot 10^2$	$2,28 \cdot 10^2$	$1,92 \cdot 10^2$	$1,61 \cdot 10^2$	$1,50 \cdot 10^2$
260	0,4	173	113	96	80	74
280	0,32	90	59	50	42	39
300	0,2	50	33	28	23	22
320	0,18	28	19	16	13	12,4
340	0,14	17	11	9,5	8	7,4
360	0,10	10,4	6,9	5,9	4,9	4,6

режимов с малыми разогревами (порядка  $RT_0^2/E$ ) к режимам с большими (порядка  $Q/c$ ) велика. Здесь зависимость характеристик теплового взрыва от параметров  $\beta$  и  $\gamma$  сильная и определяет закономерности процесса. В области 2 уже неприменимы результаты классической теории теплового взрыва. В табл. 2 приведены значения верхней границы области  $\gamma_{\text{пр}}''$ .

В третьей области нельзя говорить о двух режимах протекания процесса. Тепловое самоускорение выражено крайне слабо или отсутствует вовсе.

Проанализируем возможную картину теплового самовоспламенения пшеничной полы и зерна в интервале температур 140—360 °C, которые могут реализовываться, например в камерах нагрева рециркуляционных сушилок. Рассмотрим бесконечный плоский слой толщиной  $2d$ , на обеих плоскостях которого задана постоянная температура  $T_0$  ( $\text{Bi} \rightarrow \infty$ ), равная температуре агента сушки. Близкие к этой модели слои полы могут нарастать на цилиндрических рассекателях камер или полукоробах зерносушилок [1].

В данном случае при  $T_0 = 140 \div 360$  °C параметры  $\beta$  и  $\gamma$  изменяются в следующих пределах: окисление в атмосфере воздуха:  $0,03 < \beta < 0,06$ ,  $0,003 < \gamma < 0,008$ ; термодеструкция:  $0,03 < \beta < 0,05$ ,  $0,06 < \gamma < 0,15$ . Отсюда следует, что в условиях, когда определяющую роль будут играть процессы термодеструкции, тепловое самовоспламенение будет происходить в вырожденном режиме (область 2).

В табл. 3 приведены характеристики теплового самовоспламенения пшеничной полы при протекании процессов окислительной деструкции. Анализ этих результатов, а также конструктивных особенностей камер нагрева, рассекателей и полукоробов, механических свойств полы приводит к выводу о возможности теплового самовоспламенения слоев полы, которые могут образовываться в застойных зонах. Периоды индукции слоев, размер которых превышает критический всего в 1,5 раза, близки к адиабатическим ( $\tau_{\text{ад}}$ ). Значения критических толщин слоев зерна приведены ниже.

$T_0$ , °C	$2d_{\text{кр}} \cdot 10^2$ , м	$T_0$ , °C	$2d_{\text{кр}} \cdot 10^2$ , м
140	12,0	260	0,86
160	7,0	280	0,62
180	4,2	300	0,46
200	2,6	320	0,34
220	1,8	340	0,22
240	1,2	360	0,22

Несмотря на то, что критические размеры слоев зерна для температур, больших 260—280 °C, достаточно малы, образование слоев такого размера из-за крутизны коробов, кривизны рассекателей и низкого сцепления между зернами маловероятно. Расчет временных характеристик в данной работе нецелесообразен.

Таблица 3  
деструкции

	3,0	3,5	$\tau_{\text{ад}}$ , с
	$1,36 \cdot 10^4$	$1,33 \cdot 10^4$	
	$4,60 \cdot 10^3$	$4,50 \cdot 10^3$	$1,18 \cdot 10^4$
	$1,71 \cdot 10^3$	$1,67 \cdot 10^3$	$3,98 \cdot 10^3$
	$6,97 \cdot 10^2$	$6,80 \cdot 10^2$	$1,48 \cdot 10^3$
	$3,06 \cdot 10^2$	$2,99 \cdot 10^2$	$6,03 \cdot 10^2$
	$1,44 \cdot 10^2$	$1,41 \cdot 10^2$	$2,65 \cdot 10^2$
	72	70	$1,24 \cdot 10^2$
	38	37	62
	21	20	33
	12	11,6	18
	7,1	7,0	10
	4,4	4,3	6
			4

Теория вырожденного теплового взрыва достаточно полно развита для термически безградиентных процессов [6]. Практически полностью отсутствуют исследования для систем при наличии градиентов температур в реагирующем веществе. В связи с этим проведена оценка адиабатических периодов индукции для полы в условиях, когда основную роль играют процессы термодеструкции:

$T_0$ , °C	$\tau_{\text{ад}}$ , с	$T_0$ , °C	$\tau_{\text{ад}}$ , с
140	$4,20 \cdot 10^5$	260	$7,95 \cdot 10^2$
160	$1,16 \cdot 10^5$	280	$3,69 \cdot 10^2$
180	$3,54 \cdot 10^4$	300	$1,8 \cdot 10^2$
200	$1,20 \cdot 10^4$	320	94
220	$4,50 \cdot 10^3$	340	52
240	$1,82 \cdot 10^3$	360	28

Приведенные выше экспериментальные и теоретические результаты позволяют предложить один из возможных механизмов инициирования взрывов на промышленных зерносушилках.

При случайном образовании слоев половы в застойных зонах с высокой температурой возможно воспламенение половы в режиме термодеструкции. Вскрытие полостей с тлеющим веществом обеспечивает беспрепятственный доступ кислорода в зону реакции и переводит режим термодеструкции половы в режим окислительной деструкции с разогревами выше тысячи градусов с возможным вовлечением в процесс и вторичных продуктов реакции (газообразных и конденсированных).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пунков С. П., Стародубцева А. И. Хранение зерна, элеваторно-складское хозяйство и зерносушене.— М.: Агропромиздат, 1990.— С. 310.
2. Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Р., Машкинов Л. Б. и др. Дифференциальные автоматические калориметры (ДАК) различного назначения // Шестая Всесоюз. конф. по калориметрии.— Тбилиси: Мецниереба, 1973.— С. 539—543.
3. Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Р., Неганов А. С. Новый метод определения теплот сжигания // Восьмая Всесоюз. конф. по калориметрии.— Иваново, 1979.— Т. 2.— С. 448—451.
4. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций.— М.: Высш. шк., 1978.— С. 367.
5. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1987.— С. 491.
6. Мержанов А. Г., Зеликман Е. Г., Абрамов В. Г. и др. Вырожденные режимы теплового взрыва // Докл. АН СССР.— 1968.— 180, № 3.— С. 639—642.
7. Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г. и др. К нестационарной теории теплового взрыва // ПМТФ.— 1964.— № 3.— С. 118—125.

142432, Московская обл.,  
п. Черноголовка  
Институт химической физики  
в Черноголовке РАН

Поступила в редакцию 23/X 1993,  
после доработки — 15/V 1993

УДК 662.612.2

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

#### О КИНЕТИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ $\text{NH}_2 + \text{O}_2$ В ПЛАМЕНАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ О, Н, Н.

#### I. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ $\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$

На основе экспериментальных данных по воспламенению смеси  $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$  за отраженными ударными волнами ( $p = 1 \div 10$  атм,  $T = 900 \div 2160$  К) и структуры пламени в смеси  $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$  ( $p = 35$  Торр,  $T = 1050 \div 2600$  К), многостадийного кинетического механизма рассмотрены различные каналы протекания реакции  $\text{NH}_2 + \text{O}_2$ . Из сопоставления экспериментальных и расчетных данных получены константы скорости реакции  $\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$ :  $k = 3 \cdot 10^{11} \exp - 15000/RT \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при  $T = 1500 \div 2160$  К и  $k = 3 \cdot 10^9 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при  $T = 900 \div 1400$  К.

**Введение.** Реакция  $\text{NH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$  продукт изучалась в ряде экспериментальных и теоретических работ [1—12]. Различные каналы ее протекания с участием частиц  $\text{NH}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2\text{O}_2$  и их изомеров обсуждались в [1—3, 7, 8, 11, 12]. В [5] проведена оценка константы скорости канала



Отмечается, что используемые для измерения константы скорости реакции (I) методы не прямые, а полученные данные имеют большой разброс. Так, в [8] при  $p = 760$  Торр и  $T = 300$  К получено  $k \leq 5 \cdot 10^9 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ , в [9] для  $p = 760$  Торр и  $T = 296$  К дается  $k = 1,81 \cdot 10^7 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . В [10] при

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