

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124

К КИНЕТИКЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСИ ВОДОРОДА
И ЗАКИСИ АЗОТА В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

В. И. Головичев, Р. И. Солоухин
(Новосибирск)

Ранее [1—5] было показано, что использование закиси азота N_2O в качестве окислителя в реакциях высокотемпературного окисления позволяет реализовать условия «контролируемого» ввода в реагирующую систему атомарного кислорода.

Механизм реакции при окислении водорода и коэффициенты скоростей элементарных стадий приведены в таблице. Термические условия влияют на ход реакций, определяя суммарную скорость образования атомарного кислорода через «конкурирующие» стадии

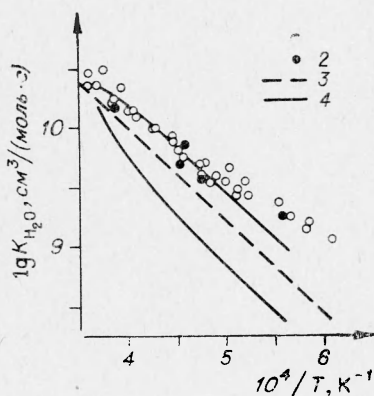
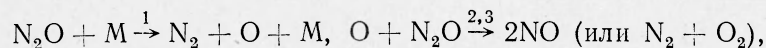


Рис. 1. Сравнение экспериментально измеренной скорости разложения N_2O в смеси с водородом с расчетной при вариации коэффициента скорости K_5 :

1, 2 — эксперимент [1, 2]; 3 — расчет [11]; 4 — расчетные данные настоящей работы: верхняя кривая — $K_5 = 3 \cdot 10^{14} \exp \times (-10\,000/RT)$, нижняя — $K_5 = 4 \cdot 10^{12} \exp \times (-12\,000/RT)$. (На оси следует читать $\lg K_{N_2O} \cdot \text{см}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с})$.)

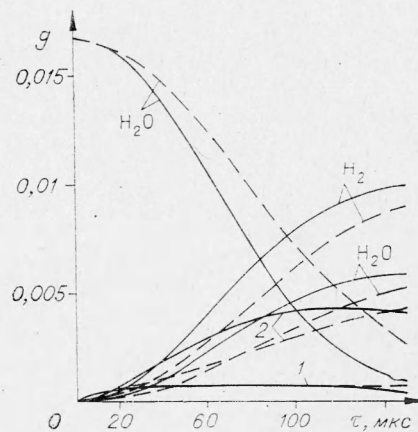


Рис. 2. Профили весового состава реагирующей смеси при различных значениях коэффициента скорости K_5 : (сплошные линии — $K_5 = 3 \cdot 10^{14} \exp (-10\,000/RT)$, штриховые линии — $3 \times 10^{14} \exp (-16\,000/RT)$; 1 — $10 \cdot OH$, 2 — $10 \cdot O$. $T = 2000 \text{ К}$, $p = 0,5839 \text{ атм}$.)

Предполагаемый механизм и коэффициенты скоростей реакций

| Номер реакции | Реакция | Прямая реакция | Обратная реакция |
|---------------|--|---|---|
| 1 | $N_2O + H \rightarrow N_2 + O + M$ | $5 \cdot 10^{14} \exp(-58\ 000/RT)$ | — |
| 2 | $O + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$ | $10^{14} \exp(-28\ 000/RT)$ | — |
| 3 | $O + N_2O \rightarrow 2NO$ | $10^{14} \exp(-28\ 000/RT)$ | — |
| 4 | $O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$ | $10^{13} \exp(-8800/RT)$ | $7,33 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-7300/RT)$ |
| 5 | $H + N_2O \rightarrow OH + N_2$ | $3 \cdot 10^{14} \exp(-10\ 000/RT)$ | — |
| 6 | $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$ | $7,75 \cdot 10^{13} \exp(-14\ 450/RT)$ | $1,3 \cdot 10^{13}$ |
| 7 | $OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H$ | $2,3 \cdot 10^{13} \exp(-5150/RT)$ | $8,41 \cdot 10^{13} \exp(-21\ 000/RT)$ |
| 8 | $OH + OH \rightleftharpoons H_2O + O$ | $1,55 \cdot 10^{12}$ | $5,75 \cdot 10^{13} \exp(-18\ 000/RT)$ |
| 9 | $H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2OH$ | $2,51 \cdot 10^{12} \exp(-39\ 000/RT)$ | $3,42 \cdot 10^{14} \exp(-52\ 000/RT)$ |
| 10 | $O + NO \rightleftharpoons N + O_2$ | $3,2 \cdot 10^9 \cdot T \exp(39\ 100/RT)$ | $1,6 \cdot 10^{10} \cdot T \exp(-7200/RT)$ |
| 11 | $N + NO \rightleftharpoons N_2 + O$ | $1,5 \cdot 10^{13}$ | — |
| 12 | $H + H + M \rightleftharpoons H_2 + M$ | $4 \cdot 10^{14}$ | $2,23 \cdot 10^{12} \cdot T^{0,5} \exp(-92\ 600/RT)$ |
| 13 | $H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$ | $4 \cdot 10^{15}$ | $5 \cdot 10^{14} \exp(-105\ 000/RT)$ |
| 14 | $O + O + M \rightleftharpoons O_2 + M$ | $2,5 \cdot 10^{13}$ | $3 \cdot 6 \cdot 10^{13} \cdot T^{-1} \exp(-118\ 000/RT)$ |
| 15 | $N + O + M \rightarrow NO + M$ | $1,2 \cdot 10^{18} \cdot T^{-1}$ | — |
| 16 | $N + N + M \rightarrow N_2 + M$ | $9 \cdot 10^{17} \cdot T^{-1}$ | — |

Примечание. Размерности коэффициентов скоростей реакций: $см^3/(моль \cdot с)$ для биомолекулярных стадий и $см^6/(моль^2 \cdot с)$ для тримолекулярных.

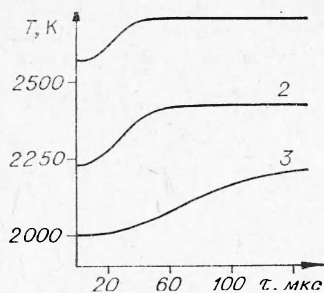
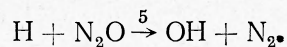


Рис. 3. Профили температуры реагирующей смеси, рассчитанные при рекомендованном значении коэффициента скорости K_5 :
 1 — $T=2575$ К, $p=0,467$ атм; 2 — $T=2230$ К, $p=0,7947$ атм; 3 — $T=2000$ К, $p=0,5839$ атм.

которые достаточно хорошо изучены [6—10]. В отличие от ряда систем типа $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ или $\text{CO}/\text{N}_2\text{O}$ в системе $\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ наряду с реакциями (1—3) в расходе N_2O участвует стадия



Численное моделирование кинетики реакций воспламенения в системе $\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ и сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными были даны в [11, 13], где было показано, что модельная схема, состоящая из 14 необратимых стадий (см. таблицу), неплохо описывает поведение реагирующей системы в области высоких температур ($T > 2200$ К), а в области $1600 < T < 2200$ К измеренные экспериментально скорости разложения N_2O в несколько раз превышают расчетные (рис. 1, 3). Для уточнения кинетической модели реакции в данной работе а) учтены дополнительные стадии 15, 16, б) помимо прямых реакций, перечисленных в таблице, в расчетах учтены, где это было возможно, также и обратные реакции и в) проведено варьирование коэффициента скорости и энергии активации прямой реакции (5) с целью получения более близкого совпадения результатов расчета с экспериментальными данными. Коэффициенты скоростей для ряда обратных реакций выбирались в соответствии с рекомендациями [12]. Расчеты на ЭВМ проводились по методике, описанной в [14]. Для иллюстрации на рис. 2 приведены профили концентраций, полученные для двух различных значений скорости реакции (5). Расчетные данные об изменении температуры смеси в ходе реакции (использовалась смесь $0,03 (\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2) + 0,97 \text{ Ar}$) приведены на рис. 3. Наконец, на рис. 1 вместе с экспериментальными данными о скорости разложения N_2O приведены результаты ее расчета при варьировании скорости реакции (5). Видно, что наиболее близкое совпадение с экспериментом дает значительное (по сравнению с принятой в [11, 13]) уменьшение энергии активации и увеличение коэффициента скорости разложения N_2O .

Основываясь на проведенном сопоставлении, можно рекомендовать следующее выражение для коэффициента скорости реакции (5):

$$K_5 = 3 \cdot 10^{14} \exp(-10\,000/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Поступила в редакцию
8/IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. S. H. Garnett, G. V. Kistiakowsky, B. Y. O'Grady. J. Chem. Phys., 1969, 51, 84.
2. M. C. Lin, S. H. Bauer. J. Chem. Phys., 1969, 50, 3377.
3. Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1970, 194, 143.
4. S. C. Vaber, A. M. Dean. J. Chem. Phys., 1974, 60, 307.
5. L. J. Drummond. Combust. Sci. Techn., 1972, 5, 183.
6. H. A. Olschewski, J. Troe, H. Gg. Wagner. Ber. Bunseng. Physik. Chem. 1969, 70, 450.
7. K. Schofield. Planet Space Sci., 1967, 15, 643.
8. А. А. Борисов. Кинетика и катализ, 1968, 9, 482.
9. S. C. Varton, J. E. Dove. Canad. Journ. Chem., 1969, 47, 521.
10. Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1972, 207, 912.
11. H. Henrici, S. H. Bauer. J. Chem. Phys., 1969, 50, 1333.
12. D. L. Baulch et al. Eval. Kinetic Data for High Temp. React., 1, London, 1974.
13. R. I. Soloukhin. Symp. Comb. 14-th, p. 75, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1974.
14. В. И. Головичев. ФГВ, 1973, 9, 4, 483.