

Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных позволяет рекомендовать полученные уравнения для инженерных приложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Блинов, Г. Н. Худяков. Диффузионное горение жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
2. В. И. Горшков, Н. Н. Гурьянова, Б. Г. Попов и др.— В кн.: Пожарная профилактика. М.: ВНИИПО, 1984.
3. П. П. Павлов.— В кн.: Вопросы горения и пожарной профилактики. М., 1957.
4. В. Т. Монахов, В. М. Ройко. Исследование скорости выгорания жидкостей. Экспресс-информ. Сер. 1, вып. 57. М.: ВНИИПО, 1973.
5. В. М. Кучер, В. А. Козлов.— В кн.: Проблемы горения и тушения пожаров. М.: ВНИИПО, 1975.
6. Г. Е. Титов, П. С. Попов, В. С. Гришин.— В кн.: Пожарная защита объектов газоперерабатывающих и нефтехимических производств. М.: ВНИИПО, 1977.
7. В. М. Ройко, В. Г. Михайлов. Регистрация скорости выгорания в полигонных условиях. Экспресс-информ. Сер. 1, вып. 1(82). М.: ВНИИПО, 1977.
8. Т. Юмото, К. Сато, Х. Косэки. Хайкан гидзюцу кэнкю кекайся, 1982, 22, 12, 13.
9. Н. И. Авдонин, Н. Н. Гурьянова, С. А. Попов и др.— В кн.: Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. М.: ВНИИПО, 1982.
10. В. В. Федоров, Ю. Н. Бочаров, Р. Л. Барашков и др. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей. М.: Химия, 1974.
11. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
12. Справочник химика. Т. I. М.—Л.: Госхимиздат, 1962.

Поступила в редакцию 8/VII 1985,
после доработки — 5/XI 1985

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПЛАМЕНИ ГЕКСОГЕНА

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

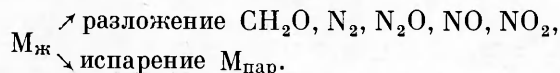
Горение конденсированных веществ — сложный многостадийный процесс, включающий в себя физические (теплопроводность, диффузию, фазовые переходы) и химические процессы, протекающие в основных зонах горения — в конденсированной и газовой фазах. Если физическая сторона процесса горения конденсированных веществ изучалась достаточно широко, то химический механизм его практически не изучен, поскольку до недавнего времени не существовало соответствующих экспериментальных методов исследования. Разработанный в последние годы масс-спектрометрический метод зондирования пламен конденсированных веществ [1] позволяет получить данные по их химической структуре — измерить распределение концентраций реагирующих компонентов в пламени и в результате ответить на основные вопросы, касающиеся химического механизма горения конденсированных веществ: как идет газификация вещества в реакционном слое к-фазы в волне горения (испарение, разложение, их соотношение), какие конечные и богатые энергией промежуточные продукты при этом образуются и какова последовательность химических превращений в пламени, какие промежуточные и конечные продукты при этом образуются.

Данные о составе продуктов газификации в волне горения могут быть в дальнейшем использованы для моделирования кинетики и механизма процессов в пламенах конденсированных систем на уровне элементарных стадий.

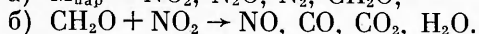
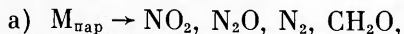
Горение нитрамина — гексогена и октогена — исследовалось в [2—6]. При этом изучались главным образом скорость горения и ее зависимость от внешних условий (давление и др.), температура горения. Сделаны попытки применить к расчету скорости горения гексогена теорию го-

рения летучих ВВ Зельдовича — Беляева [2]. В работах [7, 8] на основе изучения кинетики, а также продуктов первичных и вторичных реакций термического разложения в конденсированной и газовой фазах в низкотемпературной по сравнению с горением области [9—11] (т. е. в условиях, далеких от условий горения) созданы модели горения гексогена и октогена, включающие следующие химические стадии в основных зонах горения:

I. В конденсированной (жидкой) фазе



II. В газовой фазе



Здесь M — молекула нитрамина.

Результаты расчета [7, 8] дали следующую двухзонную структуру пламени: узкую (толщиной ~ 5 мкм при давлении 1 МПа) зону разложения паров нитрамина (стадия а) и широкую зону реагирования CH_2O с NO_2 (стадия б).

HCN и NO_2 (так же как NO , CH_2O , N_2O) — продукты разложения гексогена и октогена, поэтому они должны играть важную роль в зоне пламени нитраминон и топлив на их основе. В связи с этим в [12] с помощью эмиссионной спектроскопии изучена кинетика реакций, протекающих в смеси $\text{HCN} + \text{NO}_2$, нагретой ударной волной ($T = 1329$ — 1846 К, $p = 0,17 \div 1,26$ МПа), а также проведен на ЭВМ расчет кинетики этой реакции на основе многостадийного механизма, включающего 23 элементарные стадии с участием 18 частиц, из которых 7 — атомы и свободные радикалы (NO_3 , OH , H , O , NCO , CN , N).

Проведенные в [13, 14] зондовые масс-спектрометрические исследования структуры пламен октогена и гексогена подтвердили постулированную в [7, 8] двухзонную структуру пламен этих веществ. Однако установленный в [13, 14] химический механизм реакций в зонах отличается от постулированного в [7, 8]. Согласно [13, 14], в первой узкой зоне холодного пламени пары нитрамина распадаются с образованием конечных, а также богатых энергией промежуточных продуктов — HCN и NO ; во второй — светящейся зоне пламени — определяющей является реакция HCN с NO , а не реакция CH_2O или HCN с NO_2 , как предполагается в [7, 8, 12]. Поэтому данные [12] не могут быть прямо использованы для описания реальных процессов в светящейся зоне пламени нитраминон, хотя они полезны для их понимания.

Изучение кинетики и механизма реакций образования и расходования HCN в богатых горючим пламенах в последнее время привлекает пристальное внимание [15—17] также в связи с проблемой загрязнения окружающей среды токсичными газами, образующимися при сжигании азотсодержащих топлив.

Настоящая работа посвящена детальному исследованию кинетики реакций в пламени гексогена на основе расчета кинетики с использованием многостадийного механизма и результатов [13] по структуре разреженного ($p = 5 \cdot 10^4$ Па) пламени гексогена. Цель работы — познание химии горения гексогена, установление механизма процессов в пламени и отбор наиболее важных стадий, определяющих кинетику.

Уравнения для расчета кинетики реакций в пламени гексогена. Механизм реакций. Константы скорости

В работах [18, 19] на примере исследования пламени перхлората аммония (ПХА) показано, что для решения задачи об отборе стадий при изучении кинетики реакций в пламенах в первом приближении

Номер реакции	Реакция	A_{jf}	n_{jf}	E_{jf} , ккал/моль	A_{jp}	n_{jp}	H_{jp} , ккал/моль	Ссылки
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$\text{HCN} + \text{O} = \text{NCO} + \text{H}$	$5,3 \cdot 10^{10}$	0	8,1	-2,26	-0,017	-2,2	[23] ***
2	$\text{HCN} + \text{O} = \text{CN} + \text{OH}$	10^{11}	0	22	4,06	-0,896	-24,05	[12]
3	$\text{HCN} + \text{O}_2 = \text{NCO} + \text{OH}$	10^{10}	0	20	-0,817	-0,056	-18,91	[12]
4	$\text{HCN} + \text{OH} = \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^9$	0,6	5	2,4	-0,717	-6,62	[28]
5	$\text{CN} + \text{NO}_2 = \text{NCO} + \text{NO}$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	-0,529	-0,293	49,79	[12]
6	$\text{CN} + \text{NO} = \text{CO} + \text{N}_2$	10^{10}	0	0	-0,743	-0,168	151,6	[24, 25] **
7	$\text{CN} + \text{H}_2 = \text{HCN} + \text{H}$	$6 \cdot 10^{10}$	0	5,3	-3,9	0,95	22,32	[12]
8	$\text{CN} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{NO}$	10^{10}	0	0	-0,9	0,281	109,1	[28] **
9	$\text{CN} + \text{O} = \text{CO} + \text{N}$	$5 \cdot 10^8$	0,5	9,63	-0,53	-0,048	76,78	[26]
10	$\text{CN} + \text{O}_2 = \text{NCO} + \text{O}$	$3,2 \cdot 10^{10}$	0	1	-4,88	0,84	5,14	[22]
11	$\text{NCO} + \text{CO} = \text{CN} + \text{CO}_2$	10^{10}	0	0	-0,72	0,47	4,42 ****	
12	$\text{CN} + \text{OH} = \text{NCO} + \text{H}$	$2 \cdot 10^{10}$	0	0	-6,3	0,88	21,85 **	
13	$\text{NCO} + \text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{CO}$	10^{10}	0	0	12,2	-1,5	29,98	[12]
14	$\text{NCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{NH}$	10^{10}	0	0	5,7	-0,83	36,61	[30]
15	$\text{HCN} + \text{N} = \text{NH} + \text{CN}$	10^8	0,5	2	4,02	-0,796	-42,37	[32]
16	$\text{NO}_2 + \text{M} = \text{NO} + \text{O} + \text{M}$	10^{13}	0	-65	8,24	-0,954	-74	[12]
17	$\text{NO}_2 + \text{O} = \text{O}_2 + \text{NO}$	10^{10}	0	-0,6	4,35	-1,13	44,65	[12]
18	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	$1,5 \cdot 10^{11}$	0	-26,9	12,6	-2,087	-29,35	[25] **
19	$\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$	$5 \cdot 10^{11}$	0	-1,74	5,79	-1,177	27,94	[25]
20	$\text{NO}_2 + \text{N} = 2\text{NO}$	$4 \cdot 10^9$	0	0	3,98	-0,804	76,99	[25]
21	$\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{NO}$	$5 \cdot 10^8$	0	-27,8	-1,25	0,181	54,21	[25]
22	$\text{NO}_2 + \text{N} = \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	-1,24	0,211	41,9	[25] ***
23	$\text{NO}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$	10^9	0	-60	-0,871	-0,118	9,56	[26]
24	$\text{NO}_2 + \text{H}_2 = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$2,5 \cdot 10^6$	0	-18,5	4,28	-0,944	43,64	[25]
25	$\text{NO} + \text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	$6,3 \cdot 10^9$	0	-34,1	-3,18	0,598	16,76	[25]
26	$2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2,5 \cdot 10^9$	0	-63,8	0,161	-0,449	42,53	[25]
27	$\text{NO} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{O}$	$2,7 \cdot 10^{10}$	0	-0,5	-0,207	-0,121	74,87	[25]
28	$\text{NO} + \text{O} = \text{N} + \text{O}_2$	$3,2 \cdot 10^8$	1	-39,1	0,368	-0,328	-32,34	[25]

29	$\text{NO} + \text{H} + \text{M} = \text{HNO} + \text{M}$	$3,2 \cdot 10^9$	0	0,6	-4,49	0,194	50,09	[25]
30	$\text{NO} + \text{H}_2 = \text{HNO} + \text{H}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	0	-57,9	-1,9	0,471	-53,59	[25]
31	$\text{NO} + \text{N}_2\text{O} = \text{NO}_2 + \text{N}_2$	$2,5 \cdot 10^{11}$	0	-50	1,03	-0,331	32,97	[25]
32	$\text{HNO} + \text{O}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$	10^{10}	0	-10	-2,3	0,716	7,2	[18]
33	$\text{HNO} + \text{O} = \text{OH} + \text{NO}$	$1,5 \cdot 10^8$	0,5	0	2,04	-0,417	51,85	[25]
34	$2\text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^9$	0	0	-2,78	0,359	86,04	[18, 25] **
35	$\text{HNO} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{HO}_2$	$2,3 \cdot 10^8$	0,5	13,4	-0,65	0,414	-2,22	[18]
36	$\text{HNO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$2 \cdot 10^8$	0,5	2	0,39	-0,238	69,29	[25] ***
37	$2\text{HNO} = 2\text{NO} + \text{H}_2$	$2 \cdot 10^7$	0,5	4,44	6,39	-0,665	3,5	[25]
38	$\text{HNO} + \text{O} = \text{NO}_2 + \text{H}$	$5 \cdot 10^7$	0,5	3	-3,75	0,759	23,9	[25]
39	$\text{HNO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{NH}$	$5 \cdot 10^8$	0,5	7	-3,23	0,668	10,75	[32]
40	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{NO}$	10^8	0	15,5	5,22	-1,01	35,09	[25]
41	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} = \text{N}_2 + \text{O}_2$	$3,2 \cdot 10^7$	0	14,5	5,38	-1,46	77,62	[25]
42	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{OH}$	$5 \cdot 10^{10}$	0	13	6,82	-1,508	60,91	[25] **
43	$\text{N}_2\text{O} + \text{N} = \text{NO} + \text{N}_2$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	5,01	-1,136	109,96	[25]
44	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} = \text{NH} + \text{NO}$	$4 \cdot 10^{11}$	0	34,7	6,98	-1,288	-32,27	[29]
45	$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	$3,2 \cdot 10^9$	0	57	-5,6	1,31	9,56 *****	
46	$\text{CO}_2 + \text{N} = \text{NO} + \text{CO}$	$2 \cdot 10^8$	0	3,4	5,23	-0,985	22,78	[25]
47	$\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$	$1,8 \cdot 10^7$	1	8,9	0,144	0,054	-1,74	[12]
48	$\text{HCN} + \text{M} = \text{H} + \text{CN} + \text{M}$	$5,8 \cdot 10^{13}$	0	117	6,51	-0,673	-126	[12]
49	$\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	10^8	0	0	-1,24	0,455	68,88	[12] ***
50	$\text{NO} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{OH}$	10^{10}	0	0	-0,165	-0,22	93,18	[16]
51	$\text{CO}_2 + \text{M} = \text{CO} + \text{O} + \text{M}$	$5 \cdot 10^{18}$	-1,13	130,21	9,49	-1,13	-128,2	[25]
52	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{OH}$	$8 \cdot 10^{10}$	0	18	1,65	-0,178	-17,44	[25]
53	$\text{CO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{CO}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	0	24,2	7,04	-1,358	-26,27	[12, 25] **
54	$\text{NH} + \text{OH} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	$1,6 \cdot 10^9$	0,6	1,5	-1,61	0,079	35,75	[16]
55	$\text{NH} + \text{H} = \text{N} + \text{H}_2$	10^9	0,7	1,9	-0,102	-0,154	20,05	[16]
56	$\text{NH} + \text{O} = \text{N} + \text{OH}$	10^9	0,5	0,1	0,042	-0,1	18,32	[16]
57	$\text{NH} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2$	$1,6 \cdot 10^9$	0,6	1,5	-1,91	0,218	69,1	[16]
58	$\text{NH} + \text{O} = \text{NO} + \text{H}$	$5 \cdot 10^8$	0,5	5	-1,77	0,273	67,37	[16]
59	$\text{NH} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{OH}$	10^7	0	0	-0,326	0,229	50,66	[16]
60	$\text{H} + \text{HNCO} = \text{H}_2\text{O} + \text{CN}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	0	10	-0,32	0,57	-16,11	[30] *
61	$\text{N} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}$	$4 \cdot 10^{10}$	0	0	-1,81	0,372	49,05	[16]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
62	$\text{NH} + \text{NO}_2 = \text{HNO} + \text{NO}$	$2 \cdot 10^8$	0,5	5	1,98	-0,487	43,45	[25]
63	$\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$	$2 \cdot 10^8$	0,5	0	-1,21	0,468	9	[18] *
64	$\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NH}$	$3 \cdot 10^7$	0,7	1,3	-0,488	0,0011	27,6	[25]
65	$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^8$	0	0	-0,654	-0,219	120,8	[16, 29] **
66	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	10^8	0	0	-1,68	0,112	87,85	[18]
67	$\text{NH} + \text{HNO} = \text{NH}_2 + \text{NO}$	$2 \cdot 10^8$	0,5	2	0,879	-0,24	41,64	[25]
68	$\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$	$2,2 \cdot 10^{11}$	0	16,6	1,44	-0,044	-16,7	[25]
69	$\text{HCN} + \text{CN} = \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	0	0	-6,83	1,51	9,027	[12] ****
70	$\text{HCN} + \text{OH} = \text{NCO} + \text{H}_2$	10^9	0	0	-2,4	-0,066	-0,467	[16]
71	$\text{O} + \text{C}_2\text{N}_2 = \text{NCO} + \text{CN}$	$2,5 \cdot 10^{10}$	0	11,06	4,57	-1,52	-11,23	[30]
72	$\text{C}_2\text{N}_2 + \text{OH} = \text{HNCO} + \text{CN}$	$2 \cdot 10^{11}$	0	1	7,89	-2,79	0,465	[30] ***
73	$\text{HNCO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NCO}$	10^{10}	0	0	-4,97	1,45	5,74	[30]
74	$\text{HNCO} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{CO}$	10^{12}	0	0	1,26	0,622	14,71	[15] ****
75	$\text{HCN} + \text{OH} = \text{HNCO} + \text{H}$	$2 \cdot 10^8$	0	0	1,06	-1,289	9,49	[15]
76	$\text{CN} + \text{HNO} = \text{HCN} + \text{NO}$	$4 \cdot 10^8$	0,5	0	-2,018	0,478	75,9	[33]
77	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2,3 \cdot 10^{10}$	0	5,1	-1,51	0,232	15,7	[25]
78	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$	$2,5 \cdot 10^9$	0	39	1,58	0,01	-18,45	[25]
79	$\text{N}_2\text{O} + \text{M} = \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	$5 \cdot 10^{11}$	0	58	9,27	-1,28	-41,03	[31]
80	$\text{NCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{NO}$	10^9	0	0	3,97	-0,559	103,98	[30]
81	$\text{OH} + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{H}$	10^9	0	30	-5,79	1,17	-27,94 *****	
82	$\text{NCO} + \text{H}_2 = \text{HNCO} + \text{H}$	$3 \cdot 10^8$	0	0	3,46	-1,22	9,96	[30] *
83	$\text{C}_2\text{N}_2 + \text{M} = 2\text{CN} + \text{M}$	$6,6 \cdot 10^{13}$	0	98,6	13,3	-2,18	-135	[12]
84	$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{H} + \text{OH}$	$6 \cdot 10^8$	0	0	—	—	—	[29]
85	$\text{N}_2\text{H} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{N}_2$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	—	—	—	[29]
86	$\text{OH} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{HO}_2$	$6 \cdot 10^8$	0	10	2,68	-0,633	23,54	[29]
87	$\text{HO}_2 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3 \cdot 10^9$	0,5	1,8	-1,65	0,301	9,426	[25]
88	$\text{N}_2 + \text{HO}_2 = \text{NO} + \text{HNO}$	$8 \cdot 10^7$	0,5	41,8	0,5	0,03	40,31	[25]
89	$\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O} + \text{H}$	$2,3 \cdot 10^{10}$	0	0	2,28	0,002	-8,75	[30]
90	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	$2,5 \cdot 10^{11}$	0	1,9	4,13	-0,875	37,36	[29]

* Наша оценка.

** Принято нами на основании критического анализа литературных данных.

*** Принятое в табл. 1 значение лежит в пределах вариации в 10 раз от величин, приводимых в литературе.

**** Принято нами на основании сопоставления результатов расчета и эксперимента.

***** Наша оценка, полученная из константы равновесия и константы скорости обратной реакции.

можно не учитывать эффекты теплопроводности и диффузии в уравнениях, описывающих одномерное течение реагирующей смеси. Поэтому для расчета кинетики химических реакций использовались уравнения, примененные в [18] при расчете кинетики реакций в пламени ПХА. Перечень рассмотренных реакций с участием двадцати трех компонентов (O, O₂, H, H₂, OH, H₂O, HO₂, N, N₂, NO, NO₂, N₂O, NH, NH₂, HNO, CO, CO₂, CN, HCN, NCO, C₂N₂, HNCN, N₂H) вместе с константами скорости представлен в табл. 1. Константы скорости реакций, протекающих в прямом направлении,

$$k_{jf} = A_{jf} T^{n_{jf}} \exp(-E_{jf}/RT)$$

([T] — К, [k_{jf}] — (л/моль)^{v_{jf}-1} · с⁻¹, где v_{jf} — порядок j-й реакции), взяты из литературных источников либо оценены. Константы скорости реакций, протекающих в обратном направлении k_{jb}, рассчитывались через k_{jf} и константы равновесия. Последние определялись на основе данных [20] и аппроксимировались приведенными в табл. 1 функциями

$$k_{jp} = 10^{A_{jp}} \cdot T^{-n_{jp}} \exp(H_{jp}/RT)$$

с относительной погрешностью, не превышающей 4% для T ∈ [1000, 3000 К]. Размерность приведенных в табл. 1 констант равновесия (атм)^{Δv}, где Δv — изменение числа молей в реакции. Для частицы N₂H термодинамические данные (энтропия) не найдены. Принятые константы скорости k_{34b}, k_{35b} обеспечивали необратимость в зоне пламени реакции 85 и вследствие быстрой прямой стадии реакции 85 — необратимость реакции 84.

При решении системы кинетических уравнений в качестве начальных условий взяты данные о составе стабильных продуктов вблизи поверхности горения гексогена при p = 5 · 10⁴ Па, полученные в результате обработки экспериментов по масс-спектрометрическому зондированию пламен гексогена, проведенных на автоматизированном масс-спектрометрическом комплексе с молекулярно-пучковым отбором пробы [13]. В этих экспериментах внешний диаметр пробоотборника был примерно в 7 раз меньше ширины зоны горения.

Результаты экспериментов показали, что профили концентраций воспроизводятся с точностью ≈ 10% относительных. Горение образцов с диаметром d = 10 мм и плотностью ρ = 1,8 г/см³ протекает послойно и стабильно. При p = 5 · 10⁴ Па скорость горения составляла 0,25 мм/с. Поверхность горения является плоской: неровности на площадке с d = 8 мм не превышают 0,1 мм, что определено микроскопическими исследованиями поверхности образцов, затухенных резким сбросом давления. Измерение профиля температуры пламени гексогена при p = 5 · 10⁴ Па представляет собой сложную задачу, поскольку тонкие (d ≤ 30 мкм) вольфрам-рениевые термопары сгорают за время, меньшее времени их прохождения зоны пламени. Пробы отбирали кварцевыми зондами с отверстием при вершине 0,1 мм и внешним диаметром кончика 0,3 мм [14].

В результате проведенных в [13] исследований установлено, что пламя гексогена, согласно [7], состоит из двух зон. Примыкающая к поверхности горения узкая зона холодного пламени имеет температуру ~1000 К. Эта оценка сделана по тепловому эффекту (найденному из данных по составу продуктов) суммарной реак-

Т а б л и ц а 2

Разбаланс*	Величина разбаланса	
	вблизи поверхности горения	в продуктах горения
$\frac{2(C) - (O)}{2(C)}$	0,04	0,07
$\frac{2(C) - (N)}{2(C)}$	0,02	0,23
$\frac{2(C) - (H)}{2(C)}$	0,01	0,06

* В скобках представлены потоки элементов, рассчитанные с использованием профилей концентраций компонентов в пламени.

ции, включающей реакции газификации и в узкой зоне. Здесь, по-видимому, происходит распад паров гексогена. Ширина ее, по нашим данным, при $p = 5 \cdot 10^4$ Па составляет $\delta \leq 0,1$ мм (оценена по ширине зоны изменения концентрации паров гексогена); по расчетным данным [7], при $p = 1$ МПа $\delta = 6$ мкм. Из-за малости δ и наложения процесса взаимодействия пробоотборника с жидким поверхностным слоем гексогена в [13] эта область не исследована. За первой следует зона реагирования полупродуктов, образовавшихся в реакции газификации и в узкой зоне. Именно структура этой широкой светящейся зоны исследована в [13], а реакции в ней и их механизм составляют предмет настоящей работы.

Принятый в качестве граничного условия состав стабильных продуктов, как показано в [13], соответствует суммарной реакции, включающей реакцию газификации и реакцию в узкой зоне холодного пламени с максимальной температурой ~ 1000 К. Эта температура взята в качестве начальной. Граничные значения концентраций активных частиц взяты близкими к нулю. Как видно из табл. 2, разбаланс по элементам в начальном и конечном сечениях достаточно удовлетворителен для проведения расчетов.

Результаты исследования кинетики реакций в пламени гексогена и их обсуждение. Выделение существенных стадий процесса

На рис. 1, а, б изображены расчетные кривые профилей концентраций компонентов (в мольных долях α_i) и температуры для представленного в табл. 1 механизма и констант скорости. Начало координат совмещено с местом расположения поверхности горения (с точностью до ширины узкой зоны). Приведенные на рис. 1, б расчетные данные для стабильных компонентов в целом находятся в хорошем согласии с приведенными на рис. 2 экспериментальными данными, полученными с помощью зондового масс-спектрометрического метода. На рис. 2 величина L — расстояние между пробоотборником и поверхностью горения. Последняя помещена в то место, в котором при подходе горящего образца к зонду зарегистрировано резкое возрастание концентрации паров гексогена, связанное с взаимодействием зонда с поверхностью горения. Однако, согласно [13], необходимо иметь в виду, что место отбора пробы смещено относительно кончика пробоотборника вверх по потоку на величину $z_0 \approx 0,4d_0\sqrt{\alpha_0}$, где d_0 — диаметр отверстия пробоотборника; α_0 —

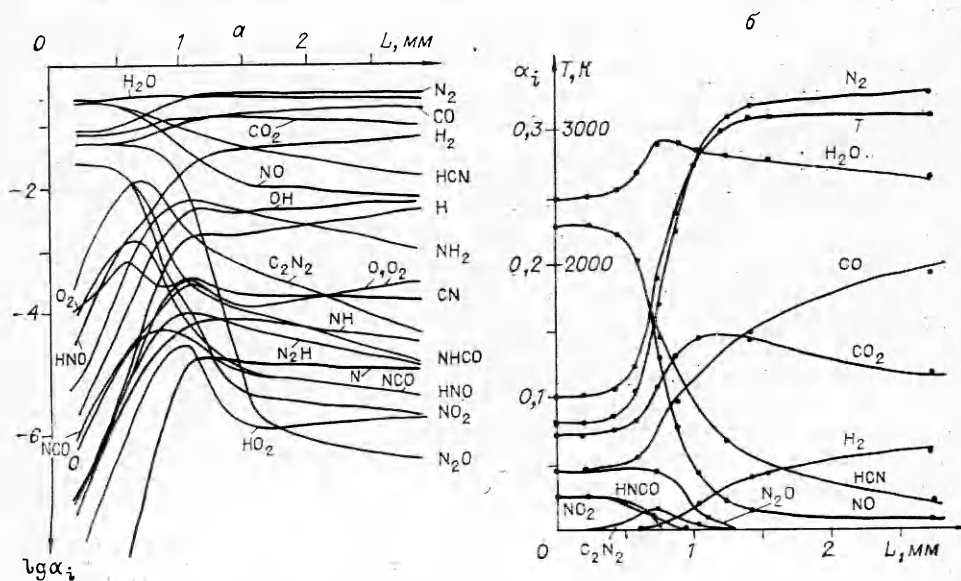


Рис. 1.

степень отбора пробы. Для описываемого эксперимента $z_0 \approx 0,36$ мм. Поэтому истинная поверхность горения находится при $L \approx 0,36$ мм. Отличие расчетных профилей концентраций CO_2 и H_2O (проходящих через слабо выраженный максимум) от неимеющих максимума экспериментальных, видимо, связано с погрешностями эксперимента.

Существенные стадии процесса выделяли с помощью описанной в [18] процедуры. При вариации имеющих достаточно большой разброс констант скорости реакций 1—21, 27, 29, 30, 31, 34, 39—44, 47, 49—55, 57, 61—75, 77, 79, 81, 82, 84—87, 89, 90 (увеличение и уменьшение в 10 раз приведенных в табл. 1 предэкспонентов) расчет дал механизм А, включающий следующие стадии: 1, 3—11, 17—19, 27, 29—31, 34, 39, 42, 43, 47, 49—55, 61, 63—66, 68—70, 72—75, 77, 79, 84—87, 89 (вклад $\geq 30\%$), 12, 13, 16, 57 (вклад 20—30%), 2, 81, (вклад 10—20%).

При принятом в табл. 1 наборе констант скорости расчет дал механизм В, включающий следующие наиболее важные стадии: 1, 4, 11, 19, 27, 29, 34, 39, 47, 50—55, 63—65, 68, 69, 72, 74, 77, 79, 84—87 (вклад $\geq 30\%$), 10, 17, 30, 70, 73 (вклад 20—30%), 3, 5, 6, 31, 42, 43, 49, 57, 61, 66 (вклад 10—20%). Реакция 13 оказывается важной лишь для периода индукции ($L \leq 0,3$ мм, вклад $> 30\%$). Сопоставление на рис. 1, 6 данных для полного механизма (кривые) и с учетом реакции 13 механизма В (точки) подтверждает эффективность использованного метода отбора стадий.

Представленные в табл. 3 для полного механизма данные определяют степень важности стадий, протекающих в пламени. Относительные величины производств и расходов для каждого компонента приведены в табл. 4. Данные табл. 3, 4 позволяют определить степень важности компонентов и стадий, по которым эти компоненты образуются и расходуются, а также провести дальнейшее упрощение механизма путем исключения компонентов с малым производством.

На рис. 3 приведены результаты расчета профилей концентрации HCN и температуры для полного механизма (кривая 1) и следующих упрощенных механизмов, учитывающих реакции с вкладом $\geq 0,3$ для механизма В:

1. Из механизма В исключены N, O_2 , HO_2 , NCO, NO_2 , N_2O ; учтены реакции 4, 29, 39, 47, 50—53, 64, 65, 69, 72, 74, 77, 84, 85 (кривая 2).

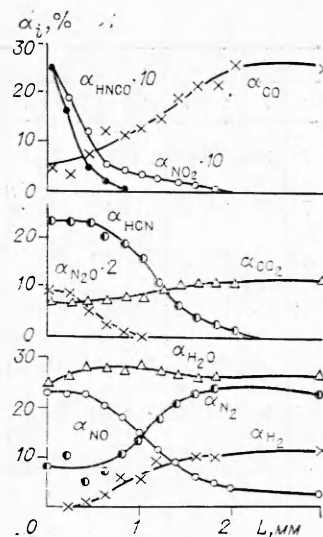


Рис. 2.

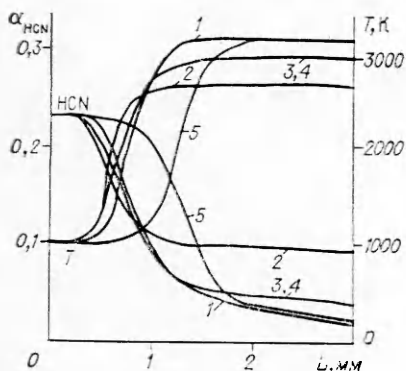


Рис. 3.

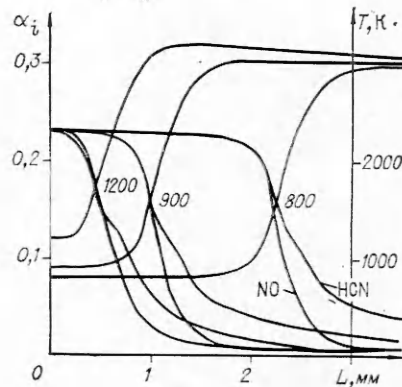


Рис. 4.

O		O ₂		H		H ₂		OH		H ₂ O		HO ₂		N		N ₂		NO		NO ₂		N ₂ O	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
51	30	3	16	1	7	7	10	19	9	4	15	86	100	54	55	6	13	19	26	31	14	34	65
79	35	10	21	29	16	30	8	50	11	64	39	87	97	55	40	50	13	29	45	87	83	49	14
89	28	17	20	53	13	57	15	52	15	65	42			27	64	65	20	30	6	5	8	66	19
1	34	18	8	69	49	77	62	77	16	4	11			43	16	79	8	57	11	19	75	42	20
2	5	68	34	89	6	30	21	84	25	52	26			61	20	85	28	6	11			79	47
47	12	63	92	19	10	47	57	4	6	73	7					89	6	50	11			86	27
52	39			74	63	70	20	53	13	77	55					42	65	65	17				
				77	17			64	17	72	49					86	34	84	24				
																		85	24				

П р и м е ч а н и е. 1 — номер реакции, 2 — вклад реакции (в %) в величину производства

2. Исключены N, O₂, HO₂, NCO, NO₂; учтены реакции 4, 29, 34, 39, 42, 47, 50—53, 64, 65, 69, 72, 74, 77, 79, 84, 85 (кривая 3).

3. Исключены N, O₂, HO₂, NO₂; реакция 13 не учтена (кривая 4).

4. Исключены N, O₂, HO₂; реакция 13 учтена (кривая 5).

Заниженное значение максимальной температуры у кривой 2 связано с замораживанием реакций с участием NO₂ и N₂O. Результаты вариации начальной температуры T_0 показаны на рис. 4. Видно, что с ростом T_0 время индукции сокращается. В то же время вариация T_0 слабо влияет на профили температуры и концентраций компонентов в зоне резкого градиента температуры. В периоде индукции (на участке $L \leq 0,3$ мм) вклад более 0,3 вносят следующие реакции: 1, 3, 4, 11, 13, 15, 17—19, 27, 39, 49, 50, 63, 65, 66, 69, 70, 74, 75, 84—87, 89.

В табл. 5 приведены результаты расчета L^* — ширины зоны распада HCN до степени превращения $\alpha_{\text{HCN}} \approx 50\%$ при вариации в пределах двух порядков констант скорости реакций 13, 19, 39, 50, 65, 69, 74, 84, 89 и $T_0 = 1000$ К. В каждом случае варьировалась одна константа скорости. Вариация остальных перечисленных выше констант скорости в пределах двух порядков приводит к изменению ширины зоны распада не более чем в 2 раза. Анализ показывает, что определяющий вклад в протекающие процессы вносят реакции 84 и 85, идущие с участием N₂H.

Т а б л и ц а 4

Компо- ненты	Производ- ство	Расход	Компо- ненты	Производ- ство	Расход
NO	0,345	1	NH	0,26	0,26
OH	0,96	0,945	CO ₂	0,26	0,097
H	0,94	0,93	H ₂	0,25	0,039
N ₂	0,85	9,4 · 10 ⁻⁶	N ₂ H	0,24	0,24
CO	0,8	0,26	O	0,19	0,19
HCN	0,045	0,67	N ₂ O	0,0063	0,14
CN	0,62	0,62	NO ₂	0,043	0,12
HNCO	0,51	0,59	NCO	0,081	0,081
NH ₂	0,59	0,59	HO ₂	0,037	0,037
C ₂ N ₂	0,46	0,46	O ₂	0,02	0,019
H ₂ O	0,4	0,285	N	0,012	0,012
HNO	0,29	0,29			

Таблица 3

NH		NH ₂		HNO		CO		CO ₂		CN		HCN		NCO		C ₂ N ₂		HNCO		N ₂ H	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
39	40	74	100	39	9	6	14	11	13	4	10	3	7	1	78	69	100	72	89	84	100
64	60	64	27	63	6	51	7	39	40	11	6	4	71	5	12	72	99	75	7	85	100
39	10	65	29	85	81	74	73	53	47	72	74	70	18	70	10			74	100		
50	40	84	41	29	53	11	13	39	28	4	5	1	9	10	5						
57	14			30	7	39	40	51	59	6	18	4	9	11	42						
60	10			39	36	53	47	53	13	69	75	69	68	12	6						
89	20											75	5	13	6						
														70	10						
														73	25						

(верхняя) и расхода (нижняя часть столбца) соответствующего компонента.

Полученные данные позволяют выделить следующую цепь из десяти наиболее важных стадий в механизме окисления цианистого водорода окисью азота:

4. $\text{HCN} + \text{OH} = \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$;
69. $\text{HCN} + \text{CN} = \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}$;
72. $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{OH} = \text{HNCO} + \text{CN}$;
74. $\text{HNCO} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{CO}$;
84. $\text{NO} + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H} + \text{OH}$;
85. $\text{NO} + \text{N}_2\text{H} = \text{HNO} + \text{N}_2$;
39. $\text{HNO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{NH}$;
50. $\text{NO} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{OH}$;
65. $\text{NO} + \text{NH}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
47. $\text{OH} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{O}$.

Таким образом, в настоящей работе более точно, чем в предыдущих, изучена химия процессов, протекающих в пламени гексогена, выделены наиболее существенные стадии из полного механизма. Это позволяет строить модель горения гексогена, основанную не на гипотетических реакциях, как в [7] и др., а на реальном, подтвержденном экспериментально, многостадийном механизме.

Таблица 5

Номер реакции	A_{jf}	α_{HCN}	L^* , мм	Номер реакции	A_{jf}	α_{HCN}	L^* , мм
13	10^9	0,12	0,7	69	$1,5 \cdot 10^{10}$	0,14	7,1
	10^{11}	0,13	3,4		$1,5 \cdot 10^{12}$	0,12	0,59
19	$5 \cdot 10^{10}$	0,14	0,76	74	10^{10}	0,12	700
	$5 \cdot 10^{12}$	0,115	2,3		10^{11}	0,13	6,3
39	10^7	0,12	6,1	84	$7 \cdot 10^7$	0,12	190
	10^9	0,13	0,24		$7 \cdot 10^9$	0,11	0,16
50	$4 \cdot 10^9$	0,13	0,5	89	$2 \cdot 10^9$	0,11	2,6
	$4 \cdot 10^{11}$	0,13	2,3		$2 \cdot 10^{11}$	0,13	0,39
65	$5 \cdot 10^7$	0,12	0,23				
	$5 \cdot 10^9$	0,12	190				

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
2. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
3. К. К. Андреев. Докл. АН СССР, 1935, 1, 1, 220.
4. А. П. Глазкова, И. А. Тереники. ИФХ, 1961, 35, 1622.
5. В. М. Мальцев, П. Ф. Похил. ПМТФ, 1963, 2, 173.
6. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев. ЖФХ, 1965, 39, 4, 978.
7. M. Benreuve, L. H. Caveny e. a. 16-th Symp. (Intern.) on Combustion. The Comb. Inst., 1977.
8. M. Benreuve, L. H. Caveny. AIAA J., 1981, 19, 10, 1276.
9. A. V. Robertson. Trans. Farad. Soc., 1949, 45, 85.
10. R. N. Rogers, G. W. Daub. Anal. Chem., 1973, 45, 3, 590.
11. F. H. Pollard, R. M. H. Wyatt. Trans. Farad. Soc., 1949, 45, 760.
12. R. A. Fifer, H. E. Holmes. J. Phys. Chem., 1982, 86, 2935.
13. О. П. Коробейничев, Л. В. Куйбида и др.— В кн.: Масс-спектрометрия и химическая кинетика. М., 1985.
14. О. П. Коробейничев, Л. В. Куйбида, В. Ж. Мадирбаев. ФГВ, 1984, 20, 3, 43.
15. V. S. Haynes. Comb. Flame, 1977, 28, 113.
16. T. Takagi, T. Tatsumi, M. Ogasawara. Comb. Flame, 1979, 35, 17.
17. D. Puechberty, M. J. Cottrean. Comb. Flame, 1983, 51, 299.
18. Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейничев и др. ФГВ, 1982, 18, 2, 61.
19. Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейничев и др. Хим. физика, 1982, 1, 12, 1711.
20. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник/Под ред. В. П. Глушко, Т. 1. М.: ВИНТИ, 1971.
21. L. F. Phillips. Chem. Phys. Letters, 1978, 57, 538.
22. E. A. Albers, K. Hoerger e. a. 15-th Symp. (Intern.) on Combustion. The Comb. Inst., 1974.
23. P. V. Davies, B. A. Thrush. Trans. Farad. Soc., 1968, 64, 1836.
24. J. N. Mulvihill, L. F. Phillips. 15-th Symp. (Intern.) on Combustion. The Comb. Inst., 1974.
25. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
26. M. P. Heap, T. J. Tyson, J. E. Cichanowicz e. a. 16-th Symp. (Intern.) on Combustion. The Comb. Inst., 1976.
27. V. S. Haynes. 15-th Symp. (Intern.) on Combustion. The Comb. Inst., 1974.
28. Taeko Sano. Comb. Sci. and Technology, 1982, 29, 261.
29. S. Salimian, R. K. Hanson, C. H. Kruger. Comb. Flame, 1984, 56, 83.
30. L. F. Phillips. Comb. Flame, 1976, 26, 379.
31. В. М. Веденев, А. А. Кибкало. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1972.
32. V. S. Engleman. Survey and evaluation of kinetic data on reactions in methane — air combustion. Report of US Environmental Protection Agency NO EPA-600/2-76-003. Washington, 1976.
33. Fr. Westlev. Tables of recommended rate constants for chemical reactions occurring in combustion. Report of National Bureau of Standards. Washington, 1980.

Поступила в редакцию 21/X 1985,
после доработки — 16/I 1986

О РЕЖИМАХ СГОРАНИЯ ГАЗОВ В ИНЕРТНОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Г. А. Лямин, А. В. Пинаев

(Новосибирск)

Процесс распространения зоны химической реакции по неподвижному газу, заполняющему свободный объем инертной пористой среды, представляет значительный научный и практический интерес в связи с проблемой обеспечения взрывобезопасности (применение огнепреградителей) при эксплуатации газовых систем. В последнее время опубликовано несколько работ, посвященных экспериментальному исследованию сгорания газовой смеси в пористой среде, однако многие вопросы остались невыясненными. В [1—3] получены квазистационарные режимы распространения пламени по воздушным смесям углеводородов в различных пористых средах (засыпки из металлических шаров, пенополиуретан) со ско-