

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ПРОДУКТОВ СУБЛИМАЦИИ ДИНИТРАМИДА АММОНИЯ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЙ

Н. Е. Ермолин

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Новосибирск, ermolin@itam.nsc.ru

С целью уточнения кинетического механизма, предложенного ранее для описания химической структуры пламени ADN, проведено численное моделирование химических процессов при давлении 10 Торр и $3 \div 40$ атм в продуктах термического разложения и в пламени ADN. Приведены результаты численного моделирования процесса пиролиза продуктов сублимации ADN в проточном реакторе в температурном интервале $373 \div 920$ К при давлении 10 Торр. Обсуждаются особенности численного моделирования реакции NH_3 с $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ в условиях высоких температур и низких давлений, а также причины значительного расхождения результатов расчетов, полученных с использованием известных одномерных моделей. Предложена методика, позволяющая адаптировать одномерные расчетные алгоритмы применительно к быстропротекающим процессам, количественно оценивать вклад зоны прогрева в химические процессы. На основе сопоставления расчетных данных с экспериментальными оценены вклады отдельных стадий и компонентов в процесс пиролиза, а также значения констант скоростей. Сделан вывод о протекании процесса сублимации ADN по диссоциативному механизму: $\text{ADN}_c \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2$.

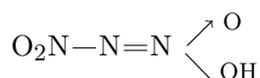
Ключевые слова: динитрамид аммония, пиролиз, проточный реактор, кинетика, численное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Аммониевая соль $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ динитрамида (HN_3O_4) представляет интерес как высокоэнергоемкое, экологически чистое вещество, используемое в твердых ракетных топливах в качестве окислителя. Результаты экспериментального и теоретического исследования термического разложения и горения динитрамида аммония (ADN), $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, представлены в [1–14]. В экспериментах [2, 9, 10] получена важная для понимания процесса горения информация о составе смеси и распределении температуры в газовой фазе волны горения ADN. Для различных давлений измерена скорость горения [9, 10]. В экспериментах [3–8, 10] выявлены два важных канала разложения ADN: первый связан с образованием нитрата аммония (AN) в расплавленном слое ADN [5–7], второй — с процессом сублимации (испарения) ADN при низких давлениях [3–5, 8, 10]. Однако мнения о характере процесса различны. Согласно [1–5, 8, 9] разложение конденсированного ADN сопровождается процессом диссоциативной сублимации (диссоциативного испарения) $\text{ADN}_c \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2$, согласно [10, 11, 13] — сублимацией (испарением) ADN: $\text{ADN}_c \rightarrow \text{ADN}_v$. Строгие экспе-

риментальные подтверждения присутствия пара ADN в продуктах термического разложения и горения отсутствуют. Согласно термодинамическим измерениям [2, 9, 10] и результатам расчетов [14] при горении ADN может реализоваться трехзонная структура пламени. Наличие и протяженность этих зон зависят от давления, количества примеси в образце, диаметра, плотности и начальной температуры образца. Основными газообразными компонентами в первой, прилегающей к поверхности горения зоне являются H_2O , N_2 , N_2O , NH_3 , NO , HNO_3 . В меньших количествах могут присутствовать NO_2 , HNO_2 , NH_2NO_2 или NO_3 , динитрамид и пар ADN. В этой холодной зоне пламени могут протекать процессы, связанные с разложением мелких капель ADN и AN, поступающих из жидкого слоя конденсированной фазы; возможны также химические процессы с участием динитрамида, NH_2NO_2 или NO_3 , пара ADN. Во второй, высокотемпературной зоне протекают вторичные реакции между продуктами разложения ADN: NH_3 , N_2O , NO , NO_2 , HNO_2 , HNO_3, \dots . Третья зона пламени связана с деструкцией N_2O , NO и образованием конечных продуктов (O_2 , H_2O , N_2). Основными компонентами в ней являются O_2 , H_2O , N_2 ,

N_2O , NO . Вследствие значительной пространственной протяженности зоны при низких и умеренных давлениях и быстротечности процесса горения образцов ADN при высоких давлениях эта зона экспериментально не исследована. Экспериментально наиболее полно изучена лишь вторая зона пламени [10], где наряду с температурным получены концентрационные профили H_2O , N_2 , N_2O , NH_3 , NO , HNO_3 при $p = 6$ атм. Малоизученным как теоретически, так и экспериментально остается процесс, протекающий в первой, холодной зоне пламени. Возможные механизмы разложения ADN и динитрамида обсуждались в ряде работ [1–7, 9, 11–16]. Структура динитрамида исследовалась экспериментально в [17]. Методами ИК- и УФ-спектроскопии установлено, что в зависимости от способа получения и среды динитрамид может находиться в трех формах: ионной $H^+(N(NO_2)_2)^-$ и двух ковалентных. Одна из ковалентных форм имеет вторичную аминную структуру $(HN(NO_2)_2)$, в которой атом водорода связан с центральным атомом азота. Вторая, ковалентная форма предположительно является аци-структурой, в которой атом водорода в равной степени связан с двумя атомами кислорода обеих нитрогрупп. Существование динитрамида в ОН-форме



не подтверждено спектральными исследованиями. Исследование структуры, энергетики и механизма разложения динитрамида и пара ADN проведено соответственно в [15, 16] и [13] на основе различных приближений метода молекулярных орбиталей. Согласно результатам расчетов [15, 16] динитрамид в газовой фазе может существовать в двух формах. Наиболее стабильная форма имеет вторичную аминную структуру $(HN(NO_2)_2)$. У второй, менее устойчивой формы атом водорода связан с атомом кислорода. Для нее рассчитаны четыре устойчивых изомера $HON(O)NNO_2$. Различные каналы разложения $HN(NO_2)_2$ описаны в [12, 14, 16]. Структура пара ADN и возможный механизм его разложения рассмотрены в [13]. Согласно расчетам [13] газообразный ADN имеет структуру молекулярных комплексов. Наиболее устойчивым является молекулярный комплекс $[NH_3] \cdot [HN(NO_2)_2]$. Второй, менее устойчивой структурой является молекулярный комплекс $[NH_3] \cdot [HON(O)NNO_2]$. Ион-

ная структура $NH_4^+N(NO_2)_2^-$ неустойчива в газовой фазе. Согласно [13] разложение конденсированного ADN сопровождается образованием молекулярных комплексов с последующей диссоциацией их на NH_3 и различные изомеры динитрамида. Реакция NH_3 с $HN(NO_2)_2$ исследовалась при моделировании химических процессов в пламени ADN [14] при $p = 3$ и 6 атм и моделировании процесса пиролиза продуктов сублимации ADN [12] при $p = 10$ Торр. С целью уточнения кинетического механизма, предложенного в [14] для описания химических процессов в пламени ADN, проведено численное моделирование химических процессов в продуктах термического разложения и в пламени ADN при $p = 10$ Торр и $p = 3 \div 40$ атм. Приведены результаты численного моделирования процесса пиролиза продуктов сублимации ADN в проточном реакторе в температурном интервале $373 \div 920$ К при $p = 10$ Торр.

ПИРОЛИЗ ПРОДУКТОВ СУБЛИМАЦИИ ADN ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ

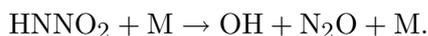
Процесс пиролиза продуктов сублимации ADN при низком давлении изучался в [10–12]. Продукты сублимации ADN, полученные в термостате при постоянной температуре, равной 362 К (температура плавления используемых образцов ADN равнялась (365 ± 1) К), переносились в реактор потоком гелия при $p = 10$ Торр и малых массовых расходах He [12]. Внутренний диаметр цилиндрического реактора 10 мм, длина 150 мм. В ходе экспериментов температура в реакторе поддерживалась постоянной, заданной в интервале $373 \div 920$ К, давление равнялось 10 Торр. За выходным сечением реактора на основе масс-спектрометрических измерений определены абсолютные концентрации H_2O , N_2 , N_2O , NH_3 . Моделирование процесса пиролиза продуктов сублимации ADN в реакторе выполнено в [12] на основе нестационарной системы уравнений химической кинетики при $p = \text{const}$. Температура в расчетах принималась постоянной, равной температуре реактора. Согласно результатам измерений при температуре в реакторе, меньшей 450 К, реакция практически не протекает. Поэтому при моделировании процесса во всем температурном интервале в качестве начальных концентраций приняты значения 0,11 и 1,21 мТорр соответственно для N_2O и NH_3 , полученные при температуре реактора 373 К.

Начальная концентрация динитрамида (HDN), генерируемого при сублимации ADN при $T = 362$ К, полагалась равной концентрации NH_3 . Время реакции, используемое в расчетах [12] при моделировании процесса, оценивалось на основе закона сохранения массы и уравнения состояния идеального газа и равнялось $t^* [\text{с}] = (273 \cdot 60 / 760)(pV/FT)$, где V — объем реактора, см^3 ; p — общее давление, Торр; T — температура в реакторе, К; F — объемный расход гелия, $\text{см}^3/\text{мин}$. Приводимому в [12] времени реакции соответствует значение $F = 132,87 \text{ см}^3/\text{мин}$, массовый расход гелия $\rho u = 4,964 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

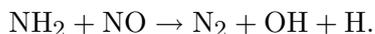
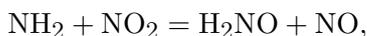
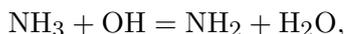
При заданной температуре реактора рассчитанные на момент времени t^* значения мольных долей H_2O , N_2 , N_2O , NH_3 сравнивались с измеренными в выходном сечении реактора. За исключением мольной доли N_2 получено хорошее согласие расчетных данных с экспериментальными. Согласно [12] процесс пиролиза продуктов сублимации ADN инициируется мономолекулярным разложением HDN: $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HNNO}_2 + \text{NO}_2$ — с последующей быстрой изомеризацией и разложением нитроаминного радикала HNNO_2 : $\text{HNNO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{OH} + \text{M}$.

Полная кинетическая схема в [12] не приведена. Отмечается, что при моделировании учитывались 152 стадии, которые использовались в [18, 19] для описания химических процессов в системе NH_x/NO_y ($x = 2, 3$; $y = 1, 2$), а также стадии с участием HDN и HNNO_2 . Согласно [12] в процессе пиролиза продуктов сублимации ADN в условиях низких давлений ключевую роль играют следующие реакции.

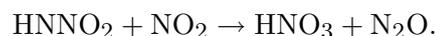
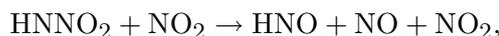
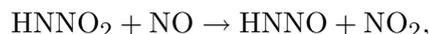
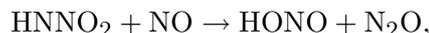
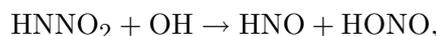
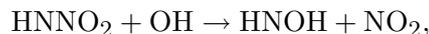
Реакции инициирования цепи:



Реакции продолжения цепи:



Отмечается, что в условиях высоких давлений могут оказаться значительными следующие радикал-радикальные реакции с участием HNNO_2 :



Реакция NH_3 с $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ исследовалась в [14], где предложен кинетический механизм для описания химических процессов в пламени ADN при умеренных ($3 \div 10$ атм) давлениях. Основные отличия механизма, используемого в данной работе, от механизма [14] связаны с учетом новых данных по константам скоростей малоизученных стадий [12] и реакций с участием частицы NH_2O , роль которой, согласно [20], важна в отдельных химических процессах вследствие конкурентного протекания реакции NH_2 с NO_2 по каналам $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{O} + \text{NO}$.

Роль отдельных стадий и компонентов в протекании процесса пиролиза продуктов сублимации ADN в условиях низких давлений исследуется ниже. Используемый в расчетах кинетический механизм представлен в табл. 1. Приведенные в таблице константы скоростей стадий 173 и 179 получены в [12, 21] на основе квантово-химических расчетов. Значение константы скорости реакции 197 соответствует оценочному из [22].

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ NH_3 С $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ В УСЛОВИЯХ БЫСТРОГО ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ И НИЗКИХ ДАВЛЕНИЙ

Процесс пиролиза продуктов сублимации ADN при низком давлении исследовался с использованием экспериментальных данных [12]. Течение в реакторе характеризуется малыми числами Рейнольдса $\text{Re} = \rho u d / \mu$, где ρu — массовый расход гелия, d — диаметр поперечного сечения реактора, μ — вязкость смеси. При изменении температуры в реакторе в диапазоне $500 \div 900$ К число Re меняется в пределах $1,8 \div 1,23$. Вследствие малости чисел Re заметную роль в протекании процесса могут играть

Таблица 1

Номер реакции	Реакция	A_j , л·моль·с	n_j	$-E_j$, кал/моль	Источник
1	2	3	4	5	6
1	$H + O_2 = OH + O$	$3,52 \cdot 10^{13}$	-0,70	-17070	[23]
2	$O + H_2 = OH + H$	$5,06 \cdot 10^1$	2,67	-6290	[24]
3	$OH + H_2 = H_2O + H$	$1,02 \cdot 10^5$	1,60	-3298	[25]
4	$OH + OH = H_2O + O$	$1,50 \cdot 10^6$	1,14	99	[25]
5	$H_2 + M = H + H + M$	$2,19 \cdot 10^{11}$	0	-95970	[26]
6	$H + OH + M = H_2O + M$	$2,25 \cdot 10^{16}$	-2,0	0	[27]
7	$O + H + M = OH + M$	$4,72 \cdot 10^{12}$	-1,0	0	[28]
8	$O + O + M = O_2 + M$	$6,17 \cdot 10^9$	-0,50	0	[28]
9	$H_2 + O_2 = OH + OH$	$1,70 \cdot 10^{10}$	0	-47780	[24]
10	$H + O_2 + M = HO_2 + M$	$3,61 \cdot 10^{11}$	-0,72	0	[23]
11	$H + HO_2 = OH + OH$	$1,69 \cdot 10^{11}$	0	-874	[25]
12	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	$4,26 \cdot 10^{10}$	0	-1411	[25]
13	$O + HO_2 = O_2 + OH$	$3,18 \cdot 10^{10}$	0	0	[25]
14	$OH + HO_2 = H_2O + O_2$	$2,88 \cdot 10^{10}$	0	497	[25]
15	$NH_3 + OH = NH_2 + H_2O$	$2,00 \cdot 10^3$	2,04	-566	[24]
16	$NH_3 + O = NH_2 + OH$	$2,10 \cdot 10^{10}$	0	-9060	[24]
17	$NH_3 + H = NH_2 + H_2$	$6,36 \cdot 10^2$	2,39	-10171	[26]
18	$NH_3 + M = NH_2 + H + M$	$2,20 \cdot 10^{13}$	0	-93468	[26]
19	$NH_2 + O_2 = HNO + OH$	$3,00 \cdot 10^8$	0	-15000	[29]
20	$NH_2 + OH = H_2O + NH$	$4,00 \cdot 10^3$	2,00	-1000	[24]
21	$NH_2 + NO = N_2 + H_2O$	$6,20 \cdot 10^{12}$	-1,25	0	[24]
22	$NH_2 + NO_2 = N_2O + H_2O$	$2,00 \cdot 10^{17}$	-3,00	0	[30]
23	$NH_2 + NH_2 = NH_3 + NH$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	-10000	[26]
24	$NH_2 + HNO = NH_3 + NO$	$6,30 \cdot 10^8$	0,50	0	[24]
25	$NH_2 + H = NH + H_2$	$4,00 \cdot 10^{10}$	0	-3650	[26]
26	$NH_2 + O = NH + OH$	$6,80 \cdot 10^9$	0	0	[24]
27	$NH_2 + O_2 = NH + HO_2$	$1,45 \cdot 10^{10}$	0	-47380	[31]
28	$NH_2 + O = HNO + H$	$6,60 \cdot 10^{11}$	-0,50	0	[24]
29	$NH_2 + N = N_2 + H + H$	$7,20 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
30	$N + O_2 = NO + O$	$6,40 \cdot 10^6$	1,00	-6280	[24]
31	$N + NO = N_2 + O$	$3,30 \cdot 10^9$	0,30	0	[24]
32	$NO + M = N + O + M$	$9,64 \cdot 10^{11}$	0	-148400	[27]
33	$N + N + M = N_2 + M$	$9,00 \cdot 10^{11}$	-1,00	0	[32]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
34	$N + OH = NO + H$	$3,80 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
35	$N + NO_2 = NO + NO$	$4,00 \cdot 10^9$	0	0	[33]
36	$N + N_2O = NO + N_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-20000	[33]
37	$O + N_2O = NO + NO$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	-28200	[24]
38	$O + NO + M = NO_2 + M$	$1,30 \cdot 10^{12}$	-0,75	0	[27]
	(A^*, n^*, E^*) -параметры	$2,75 \cdot 10^{-7}$	2,12	-1551	—
39	$O + N_2O = O_2 + N_2$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	-28200	[24]
40	$O + HNO = OH + NO$	$5,00 \cdot 10^8$	0,50	0	[34]
41	$O + NO_2 = NO + O_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-600	[34]
42	$H + NO_2 = OH + NO$	$3,50 \cdot 10^{11}$	0	-1500	[24]
43	$OH + N_2O = N_2 + HO_2$	$2,00 \cdot 10^9$	0	-40000	[35]
44	$OH + HNO = H_2O + NO$	$3,60 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
45	$H + NO + M = HNO + M$	$1,52 \cdot 10^{12}$	-0,41	0	[27]
	(A^*, n^*, E^*) -параметры	$1,70 \cdot 10^{-2}$	0,91	-735	—
46	$H + HNO = NO + H_2$	$5,00 \cdot 10^9$	0	0	[24]
47	$H + N_2O = OH + N_2$	$7,60 \cdot 10^{10}$	0	-15200	[24]
48	$N + HO_2 = NO + OH$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[36]
49	$N + NO_2 = N_2O + O$	$5,00 \cdot 10^9$	0	0	[36]
50	$N_2O + M = N_2 + O + M$	$1,30 \cdot 10^{11}$	0	-59610	[27]
	(A^*, n^*, E^*) -параметры	$1,80 \cdot 10^{-4}$	0,73	-3180	—
51	$H_2 + NO_2 = NO + H_2O$	$2,40 \cdot 10^6$	0	-18380	[37]
52	$O_2 + HNO = NO_2 + OH$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-10000	[34]
53	$NO_2 + OH = NO + HO_2$	$1,81 \cdot 10^{10}$	0	-6676	[27]
54	$HNO + HNO = H_2O + N_2O$	$4,00 \cdot 10^9$	0	-5000	[24]
55	$O_2 + HNO = NO + HO_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-25000	[24]
56	$NO_2 + NO_2 = O_2 + NO + NO$	$4,51 \cdot 10^9$	0	-27600	[38]
57	$NH_2 + NO = N_2H + OH$	$6,50 \cdot 10^{12}$	-1,25	0	[24]
58	$N_2H + NO = HNO + N_2$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
59	$N_2H + H = N_2 + H_2$	$4,00 \cdot 10^{10}$	0	-3000	[26]
60	$N_2H + OH = N_2 + H_2O$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
61	$N_2H + NH_2 = NH_3 + N_2$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
62	$N_2H + O_2 = N_2 + HO_2$	$2,00 \cdot 10^9$	0	-9000	[39]
63	$N_2H + M = N_2 + H + M$	$2,00 \cdot 10^{11}$	0	-20000	[26]
64	$NH + NO = N_2 + OH$	$2,20 \cdot 10^{10}$	-0,23	0	[40]
65	$NH + OH = N + H_2O$	$5,00 \cdot 10^8$	0,50	-2000	[24]
66	$NH + NO_2 = HNO + NO$	$2,00 \cdot 10^8$	0,50	-5000	[34]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
67	$\text{NH} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{OH}$	$7,60 \cdot 10^7$	0	-1530	[24]
68	$\text{NH} + \text{HNO} = \text{NH}_2 + \text{NO}$	$2,00 \cdot 10^8$	0,50	-2000	[34]
69	$\text{NH} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}$	$2,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
70	$\text{NH} + \text{H} = \text{N} + \text{H}_2$	$3,60 \cdot 10^{10}$	0	-325	[26]
71	$\text{NH} + \text{O} = \text{N} + \text{OH}$	$3,70 \cdot 10^{10}$	0	0	[33]
72	$\text{NH} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2$	$4,80 \cdot 10^{10}$	0	0	[25]
73	$\text{NH} + \text{O} = \text{NO} + \text{H}$	$5,50 \cdot 10^{10}$	0	0	[33]
74	$\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O} + \text{H}$	$2,30 \cdot 10^{10}$	0	-8500	[37], d
75	$\text{NH} + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{O}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-12000	[24]
76	$\text{NH} + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{N}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-2000	[41], c
77	$\text{NH} + \text{NH} = \text{N}_2\text{H} + \text{H}$	$8,00 \cdot 10^7$	0,50	-1000	[41], c
78	$\text{NH} + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{N}$	$2,00 \cdot 10^8$	0,50	-2000	[41]
79	$\text{NH} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H}$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
80	$\text{NH} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{HNO}$	$1,00 \cdot 10^8$	0,50	-3000	[42]
81	$\text{N} + \text{NO}_2 = \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1,00 \cdot 10^9$	0	0	[36]
82	$\text{N} + \text{HNO} = \text{NH} + \text{NO}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[36]
83	$\text{NH} + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$1,50 \cdot 10^{12}$	-0,50	0	[26]
84	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} = \text{N}_2\text{H} + \text{H}_2$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	-1000	[24]
85	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH} = \text{N}_2\text{H} + \text{NH}_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-1000	[24]
86	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$5,00 \cdot 10^8$	0	0	[24]
87	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,86 \cdot 10^9$	0	-1540	[25]
88	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$ (A^* , n^* , E^*)-параметры	$3,00 \cdot 10^{14}$ $2,50 \cdot 10^0$	0 0	-48480 2960	[25] —
89	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1,68 \cdot 10^9$	0	-3755	[24]
90	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$7,80 \cdot 10^9$	0	-1331	[25]
91	$\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$2,40 \cdot 10^{12}$	-0,80	0	[24]
92	$\text{NO} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{NO}_2$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	-50000	[33]
93	$\text{N}_2\text{H} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{NH}_2$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
94	$\text{N}_2\text{H} + \text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	0	[24]
95	$\text{N} + \text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$5,00 \cdot 10^7$	0,50	-3000	[36]
96	$\text{HNO} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	$2,00 \cdot 10^9$	0	-26000	[24]
97	$\text{NH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	$5,10 \cdot 10^{10}$	0	0	[33]
98	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{M} = \text{N}_2\text{H} + \text{H} + \text{M}$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0	-50000	[26]
99	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{NO}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
100	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{N}_2\text{H} + \text{OH}$	$2,00 \cdot 10^{10}$	0	-1000	[24]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
101	$N_2H_2 + OH = N_2H + H_2O$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-1000	[24]
102	$N_2H_2 + NO = N_2O + NH_2$	$3,00 \cdot 10^9$	0	0	[24]
103	$N_2H_2 + NH_2 = NH_3 + N_2H$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-1000	[26]
104	$HNO_3 + O = OH + NO_3$	$1,80 \cdot 10^4$	0	0	[43]
105	$HNO_3 + H = H_2O + NO_2$	$6,08 \cdot 10^{-2}$	3,30	-6285	[38]
106	$HNO_3 + H = OH + HNO_2$	$3,82 \cdot 10^2$	2,30	-6976	[38]
107	$HNO_3 + OH = NO_3 + H_2O$	$1,03 \cdot 10^7$	0	1240	[38]
108	$NO_3 + HO_2 = O_2 + HNO_3$	$2,58 \cdot 10^9$	0	0	[44]
109	$NH_2 + NO = N_2O + H_2$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	-24640	[24]
110	$OH + NO_2 + M = HNO_3 + M$	$1,25 \cdot 10^{10}$	0	0	[27]
	(A^* , n^* , E^*)-параметры	$3,75 \cdot 10^{-17}$	5,49	-2350	—
111	$HNO + NO_2 = HNO_2 + NO$	$6,00 \cdot 10^8$	0	-1987	[27]
112	$HNO_2 + M = NO + OH + M$	$1,20 \cdot 10^{19}$	-1,23	-49695	[27]
	(A^* , n^* , E^*)-параметры	$4,00 \cdot 10^{-9}$	2,57	-656	—
113	$HNO_2 + OH = NO_2 + H_2O$	$1,26 \cdot 10^9$	0	0	[45]
114	$HNO_2 + HNO_2 = NO_2 + NO + H_2O$	$3,49 \cdot 10^{-4}$	3,64	-12139	[46]
115	$NO_2 + HO_2 = HNO_2 + O_2$	$4,64 \cdot 10^8$	0	-479	[24]
116	$NH_2 + HNO_2 = NH_3 + NO_2$	$7,11 \cdot 10^{-2}$	3,00	-4942	[47]
117	$HNO_2 + H = H_2 + NO_2$	$1,20 \cdot 10^{10}$	0	-7352	[27]
118	$NO + H_2O_2 = HNO_2 + OH$	$3,00 \cdot 10^1$	0	0	[43]
119	$O + NO_2 + M = NO_3 + M$	$1,32 \cdot 10^{10}$	0	0	[27]
	(A^* , n^* , E^*)-параметры	$8,92 \cdot 10^{-13}$	4,08	-2468	—
120	$NO_3 + NO_3 = NO_2 + NO_2 + O_2$	$2,50 \cdot 10^5$	0	0	[43]
121	$NO_2 + NO_2 = NO_3 + NO$	$7,76 \cdot 10^8$	0	-23900	[38]
122	$NO_3 + M = NO + O_2 + M$	$1,50 \cdot 10^7$	0	-2400	a
123	$NO_3 + NO_2 = NO + NO_2 + O_2$	$1,50 \cdot 10^7$	0	-2400	[48]
124	$NO_3 + O = NO_2 + O_2$	$6,00 \cdot 10^9$	0	0	[44]
125	$NO_3 + OH = HO_2 + NO_2$	$1,38 \cdot 10^{10}$	0	0	[44]
126	$HNO_2 + HNO = H_2O + NO + NO$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-40000	[36]
127	$HNO_2 + O = NO_2 + OH$	$1,20 \cdot 10^{10}$	0	-5961	[27]
128	$HNO_2 + H = HNO + OH$	$5,64 \cdot 10^7$	0,90	-4969	[38]
129	$NO + NO = N_2 + O_2$	$1,30 \cdot 10^{11}$	0	-75630	[24]
130	$NO_3 + H = NO_2 + OH$	$6,60 \cdot 10^{10}$	0	0	[49]
131	$HNO_3 + H = NO_3 + H_2$	$5,56 \cdot 10^5$	1,50	-16400	[38]
132	$HNO_2 + NO_2 = HNO_3 + NO$	$2,00 \cdot 10^8$	0	-32700	[38]
133	$HNO_3 + HO_2 = NO_3 + H_2O_2$	$7,05 \cdot 10^5$	0	-16000	[43]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
134	$\text{NH}_3 + \text{O} = \text{H}_2 + \text{HNO}$	$1,10 \cdot 10^7$	0	-500	[50]
135	$\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,10 \cdot 10^7$	0	-500	[50]
136	$\text{NH}_3 + \text{M} = \text{NH} + \text{H}_2 + \text{M}$	$6,30 \cdot 10^{11}$	0	-94000	[33]
137	$\text{NH}_3 + \text{HO}_2 = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$2,50 \cdot 10^9$	0	-24000	[31]
138	$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{OH} + \text{H}$	$1,08 \cdot 10^8$	0	1300	[25]
139	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2$	$3,98 \cdot 10^8$	0	-6040	[30], c
140	$\text{NH}_2 + \text{M} = \text{NH} + \text{H} + \text{M}$	$3,16 \cdot 10^{20}$	-2,00	-92000	[33]
141	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{NH}_3 + \text{O}_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[31]
142	$\text{NH}_2 + \text{N} = \text{N}_2\text{H} + \text{H}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	0	[31], c
143	$\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}_2$	$2,00 \cdot 10^9$	0	-10000	[31]
144	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}$	$1,56 \cdot 10^{10}$	0	0	[25]
145	$\text{NH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{H}_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[51]
146	$\text{NH} + \text{HO}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[31]
147	$\text{NH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}$	$8,30 \cdot 10^{10}$	0	-1150	[31]
148	$\text{NH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2 + \text{HO}_2$	$1,23 \cdot 10^{10}$	0	660	[31]
149	$\text{NH} + \text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$	$2,00 \cdot 10^9$	0	-5000	[31]
150	$\text{NH} + \text{O}_2 = \text{NO}_2 + \text{H}$	$7,80 \cdot 10^7$	0	-1540	[25]
151	$\text{NH} + \text{M} = \text{N} + \text{H} + \text{M}$	$2,65 \cdot 10^{11}$	0	-75500	[26]
152	$\text{NH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO} + \text{H}_2$	$1,00 \cdot 10^8$	0,50	-3000	[51]
153	$\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2\text{H} + \text{O}$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	-17000	[25]
154	$\text{N} + \text{N}_2\text{H} = \text{NH} + \text{N}_2$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[33]
155	$\text{N} + \text{HO}_2 = \text{NH} + \text{O}_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[36]
156	$\text{HNO} + \text{HNO} = \text{NO} + \text{NO} + \text{H}_2$	$2,00 \cdot 10^7$	0,50	-4400	[50]
157	$\text{HNO} + \text{O} = \text{NO}_2 + \text{H}$	$5,00 \cdot 10^7$	0,50	-2000	[33]
158	$\text{HNO} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NO}$	$3,00 \cdot 10^8$	0,50	-2000	[31]
159	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{M} = \text{NH} + \text{NH} + \text{M}$	$3,16 \cdot 10^{13}$	0	-111000	[33], d
160	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2 = \text{N}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[31]
161	$\text{N}_2\text{H} + \text{O} = \text{N}_2 + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-5000	[33]
162	$\text{N}_2\text{H} + \text{HO}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[31]
163	$\text{N}_2\text{H} + \text{OH} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$	$3,16 \cdot 10^{10}$	0	0	[31]
164	$\text{N}_2\text{H} + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{N}_2\text{H}_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[31]
165	$\text{N}_2\text{H} + \text{N}_2\text{H} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$	$3,16 \cdot 10^8$	0	-5000	[31]
166	$\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{HNO} + \text{O}_2$	$2,00 \cdot 10^8$	0	-2000	[24]
167	$\text{NO} + \text{N}_2\text{H}_2 = \text{HNO} + \text{N}_2\text{H}$	$5,00 \cdot 10^9$	0	-10000	[31]
168	$\text{O} + \text{HNO} = \text{NO}_2 + \text{H}$	$5,00 \cdot 10^7$	0,50	-3000	[50]
169	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{HO}_2$	$6,60 \cdot 10^8$	0	-3974	[25]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
170	$N_2 + HO_2 = NO + HNO$	$7,90 \cdot 10^5$	0,50	-44800	[50]
171	$H + HO_2 = H_2O + O$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	-1720	[25]
172	$H_2O_2 + H = H_2O + OH$	$1,02 \cdot 10^{10}$	0	-3577	[25]
173	$HDN = HNNO_2 + NO_2$	$6,79 \cdot 10^{48}$	-11	-43277	[12]
174	$HDN + H = HNNO_2 + HNO_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	a
175	$HDN + OH = HNNO_2 + HNO_3$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	a
176	$HNNO_2 + H = NH_2 + NO_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	a
177	$HNNO_2 + NO = N_2O + HNO_2$	$1,00 \cdot 10^6$	0	0	[14]
178	$HDN + M = HNO_3 + N_2O + M$	$3,00 \cdot 10^7$	0	-10000	a
179	$HNNO_2 + M = N_2O + OH + M$	$7,53 \cdot 10^{21}$	-2,90	-25750	[12]
180	$HNNO_2 + NO = NO_2 + HNNO$	$3,00 \cdot 10^9$	0	0	e
181	$HNNO_2 + OH = NO + NO + H_2O$	$5,00 \cdot 10^9$	0	0	[12]
182	$HNNO_2 + OH = HNO + HNO_2$	$5,00 \cdot 10^9$	0	0	[12]
183	$HNNO_2 + NH_2 = N_2H_2 + HNO_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	a
184	$HNNO_2 + NO_2 = HNO + NO + NO_2$	$3,00 \cdot 10^9$	0	0	[12]
185	$HDN + NH_2 = HNNO_2 + NH_2NO_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	a
186	$HNNO_2 + NH_3 = NH_2NO_2 + NH_2$	$6,00 \cdot 10^9$	0	-6000	[14]
187	$HNNO_2 + H + M = NH_2NO_2 + M$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	a
188	$HDN + NH_3 = NH_2NO_2 + NH_2NO_2$	$1,00 \cdot 10^6$	0	0	a
189	$NH_2 + NO_2 + M = NH_2NO_2 + M$	$1,00 \cdot 10^8$	0	0	[52], b
190	$NH_2NO_2 + OH = HNNO_2 + H_2O$	$1,00 \cdot 10^8$	0	0	a
191	$H_2O + N_2O + M = NH_2NO_2 + M$	$1,00 \cdot 10^7$	0	-70900	[52], b
192	$NH_2NO_2 + OH = NH_2 + HNO_3$	$1,00 \cdot 10^8$	0	-2000	a
193	$NH_2NO_2 + H = NH_2 + HNO_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-9070	[52], b
194	$HNO + NO + NO = HNNO + NO_2$	$1,70 \cdot 10^5$	0	-2086	[22]
195	$HNNO + NO = N_2 + HNO_2$	$2,60 \cdot 10^8$	0	-1609	[22]
196	$HNNO + M = H + N_2O + M$	$2,20 \cdot 10^{12}$	0	-21460	[22]
197	$HNNO + NO = N_2H + NO_2$	$3,20 \cdot 10^9$	0	-537	[22]
198	$HNNO + NO_2 = N_2O + HNO_2$	$1,00 \cdot 10^9$	0	0	[49]
199	$HNNO_2 + NO_2 = HNO_2 + NO + NO$	$1,00 \cdot 10^7$	0	0	a
200	$HNNO_2 + M = NH + NO_2 + M$	$6,35 \cdot 10^{15}$	-1,10	-39397	[12]
201	$HNNO + M = N_2 + OH + M$	$1,00 \cdot 10^{12}$	0	-25600	[49]
202	$HNNO + NO = N_2O + HNO$	$1,00 \cdot 10^9$	0	0	[49]
203	$NH_2NO_2 + M = HNN(O)OH + M$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-32000	[52], b
204	$NH_2NO_2 + H_2O = HNN(O)OH + H_2O$	$5,00 \cdot 10^9$	0	-7500	[53], b
205	$HNN(O)OH + H_2O = N_2O + H_2O + H_2O$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-5500	[53], b

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
206	$\text{NH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-12200	[53], b
207	$\text{ADN}_v + \text{M} = \text{NH}_3 + \text{HDN} + \text{M}$	$2,00 \cdot 10^9$	0	-12000	[14]
208	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{NO}$	$6,56 \cdot 10^{13}$	-1,44	-268	[47]
209	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{OH}$	$2,50 \cdot 10^{10}$	0	0	[40]
210	$\text{H}_2\text{NO} + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{O}_2$	$2,50 \cdot 10^{11}$	0	0	[54]
211	$\text{H}_2\text{NO} + \text{M} = \text{HNO} + \text{H} + \text{M}$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0	-50000	[40]
212	$\text{H}_2\text{NO} + \text{H} = \text{HNO} + \text{H}_2$	$3,00 \cdot 10^4$	2,00	-2000	[40]
213	$\text{H}_2\text{NO} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[40]
214	$\text{H}_2\text{NO} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{HNO}$	$2,00 \cdot 10^4$	2,00	-13000	[40]
215	$\text{H}_2\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{HNO} + \text{HNO}_2$	$6,00 \cdot 10^8$	0	-2000	[47]
216	$\text{H}_2\text{NO} + \text{NH}_2 = \text{HNO} + \text{NH}_3$	$3,00 \cdot 10^9$	0	-1000	[18]
217	$\text{H}_2\text{NO} + \text{O} = \text{HNO} + \text{OH}$	$3,00 \cdot 10^4$	2,00	-2000	[40]
218	$\text{H}_2\text{NO} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$	$2,00 \cdot 10^4$	2,00	-1000	[40]

Примечание. а — данные по константе скорости отсутствуют. За исключением 178 каталитической стадии принятое значение энергии активации равно нулю (тепловому эффекту реакции) для экзотермической (эндотермической) реакции.

b — энергия активации оценена на основе данных из работ, приводимых в ссылке на источник. Предэкспонент принят близким к нормальному или оценен в результате сопоставления расчетных и экспериментальных данных.

c — значение константы скорости, приводимое в работах, указанных в ссылке на источник, скорректировано на основе сравнения расчетных и экспериментальных данных, полученных при исследовании процесса пиролиза и окисления NH_3 в смесях NH_3/Ar и $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ за отраженными ударными волнами.

d — значение энергии активации, приводимое в работах, указанных в ссылке на источник, заменено значением, близким к тепловому эффекту реакции.

e — оценка на основе сравнения расчетных и экспериментальных данных по химическим процессам в продуктах сублимации и в пламени ADN.

Для тримолекулярных стадий $\text{AB} + \text{M} = \text{A} + \text{B} + \text{M}$ с известными верхним (K_∞) и нижним ($\approx K_0[\text{M}]$) пределами константы скорости по давлению в первой строке приведены данные по K_∞ , во второй — (A^* , n^* , E^*)-параметры, где $K_\infty/K_0 = A^*T^{n^*} \exp(-E^*/RT)$. Размерность $K_{f\infty} = \text{с}^{-1}$, $K_{b\infty} = \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, $K_{f0} = \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, $K_{b0} = \text{л}^2\cdot\text{моль}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$.

теплопроводность, диффузия и вязкость смеси. Кроме того, при исследовании кинетики малоизученных быстропротекающих процессов затруднительно априори оценить количественно вклад зоны прогрева, расположенной вверх по потоку от входного сечения реактора, в химические процессы. Поэтому представляло интерес сопоставить результаты расчетов, полученных на основе одномерных уравнений Эйлера [34] и на основе одномерных уравнений Навье — Стокса [55], оценить вклад зоны прогрева в химические процессы. Следует заметить, что используемая в расчетах [12] нестационарная система уравнений полностью соответствует системе одномерных уравнений Эйлера, если положить $t = s/u$, где s — расстояние от входного сечения реактора, отсчитываемое

вдоль оси симметрии реактора, $u = u(T_1)$ — скорость движения газа, T_1 — заданная температура реактора. Ниже расчеты выполнены с помощью разностных методов [34, 55], адаптированных к условиям рассматриваемой задачи. Представленные на рис. 1 и 2 данные получены при заданной температуре в реакторе и следующих мольных долях в начальном сечении $x = 0$, взятых из [12]:

$$\alpha_{\text{N}_2\text{O}} = 1,1 \cdot 10^{-5}, \quad \alpha_{\text{NH}_3} = 1,21 \cdot 10^{-4}, \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{HDN}} = 1,21 \cdot 10^{-4}, \quad \alpha_{\text{He}} = 0,999747.$$

Такой выбор мольных долей соответствует каналу диссоциативной сублимации ADN. Скорость газа в начальном сечении определялась

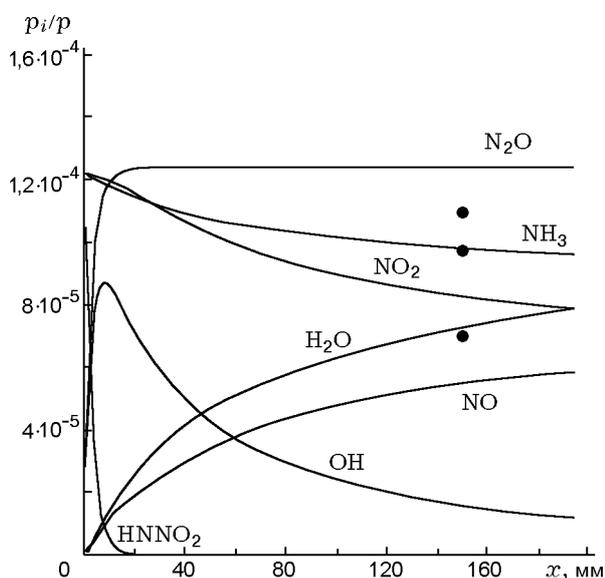
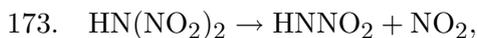


Рис. 1. Результаты расчета без учета зоны прогрева на основе системы уравнений Эйлера: точки — эксперимент [12], $T_1 = 900$ К, $B = 0$

из уравнения $\rho u = 4,964 \cdot 10^{-3}$ кг/(м²·с) при $p = 10$ Торр ($1,316 \cdot 10^3$ Н/м²).

В расчетах, там, где специально не оговорено, константы скоростей стадий 180, 184, 197 взяты из табл. 1, а входное сечение реактора соответствует координате $x = 0$. Как следует из рис. 2, при расчете процесса на основе уравнений Навье — Стокса задание во входном сечении реактора обычно используемых условий, таких как значения мольных долей, приводит в случае быстропротекающих процессов к неприемлемым результатам. Так, расхождение результатов расчетов, полученных на основе указанных систем уравнений, в выходном сечении реактора составляет ≈ 13 % для H_2O , 6 % для N_2 , 1 % для N_2O , 1 % для NH_3 (при $T_1 = 700$ К) и увеличивается с ростом температуры, составляя соответственно $\approx 45, 55, 25, 6$ % при $T_1 = 900$ К. Дисбаланс по элементам для условий рис. 2 достигает 40 %, что представляется неприемлемым при сопоставлении расчетных данных с экспериментальными. Расхождение в значительной степени обусловлено идеализированной постановкой задачи. Игнорирование процессов в зоне прогрева ведет при высокой температуре реактора к быстрому протеканию реакции



образованию узкой зоны распада HDN. Так,

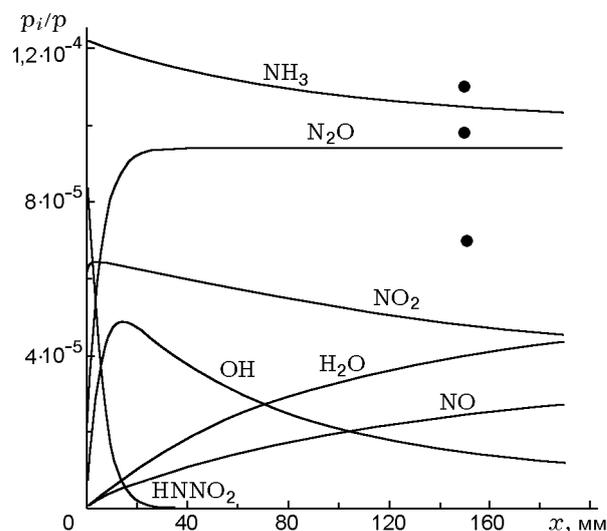


Рис. 2. Результаты расчета без учета зоны прогрева на основе системы уравнений Навье — Стокса:

точки — эксперимент [12], $T_1 = 900$ К, $B = 0$

при изменении температуры реактора в диапазоне $700 \div 900$ К ширина зоны распада HDN меняется в пределах $1,3 \div 0,027$ мм при использовании уравнений Эйлера и в пределах $3,4 \div 0,36$ мм при использовании уравнений Навье — Стокса. Поэтому в последнем случае наблюдается значительный диффузионный перенос частиц HNNO_2 и NO_2 вверх по потоку. Это в совокупности с формой граничных условий приводит к значительному дисбалансу по элементам, расхождению результатов расчетов в выходном сечении реактора ($x = 0,15$ м).

При формулировке граничных условий для концентраций в форме потоков уже при постановке задачи возникает необходимость расчета процесса в зоне прогрева. Снос граничных условий (1) в холодную зону устраняет указанные затруднения, исключает дисбаланс по элементам, однако приводит к необходимости расчета процесса в зоне прогрева. Неизотермичность в зоне прогрева обусловлена исключительно процессом теплопроводности, так как мольные доли реагирующих компонентов малы. Распределение температуры в зоне прогрева, полученное на основе решения одномерного уравнения теплопроводности с постоянными коэффициентами, имеет вид

$$T = T_0 + (T_1 - T_0) \exp(\beta(x - B/\beta)), \quad (2)$$

где T_0 — температура в смеси вверх по потоку от входного сечения при $x = -\infty$; T_1 —

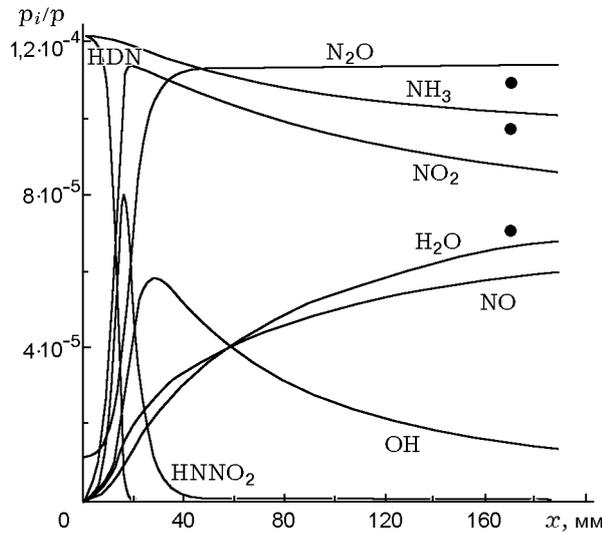


Рис. 3. Результаты расчета с учетом зоны прогрева на основе системы уравнений Навье — Стокса:

точки — эксперимент [12], $T_1 = 900$ К, $B = 2$, $\beta = 100$

температура в реакторе; $x = B/\beta$ — положение входного сечения реактора относительно начала координат, задаваемое значением безразмерного параметра B ; $\beta = mc_p/\lambda$; m , c_p , λ — соответственно массовый расход, удельная теплоемкость и теплопроводность смеси. В условиях опытов коэффициент β слабо зависит от температуры:

T , К	450	500	600	700	800
	900				
β , m^{-1}	128,7	119,16	103,36	96,03	88,44
	81,45				

Как следует из (2), уже на расстоянии $l = 2/\beta$ от входного сечения, равном двум характерным длинам (в сечении $x = 0$ при $B = 2$), температура близка к T_0 . Характерная длина $1/\beta$ при высоких температурах значительно превышает ширину зоны распада HDN. Поэтому при учете зоны прогрева увеличивается зона распада HDN, что снижает роль диффузии в формировании мольных долей HNNO₂ и NO₂. При решении задачи с учетом зоны прогрева входное сечение реактора располагалось на расстоянии $x = B/\beta$ от начального расчетного сечения. В начальном расчетном сечении $x = 0$ в качестве граничных использовались условия (1). При $0 \leq x \leq B/\beta$ температура определялась из (2) и полагалась равной T_1 при $x \geq B/\beta$. Тестовые расчеты, выполненные при $T_0 = 300$ и 362 К, $T_1 = 900$ К,

$B = 2$, $\beta = 130 \div 90$, дали близкие результаты в окрестности выходного сечения реактора. Результаты расчетов с учетом зоны прогрева, полученные при $B = 2$, $\beta = 100$, $T_0 = 362$ К на основе уравнений Эйлера и на основе уравнений Навье — Стокса, хорошо согласуются между собой в выходном сечении реактора. В интервале $600 \leq T_1 \leq 900$ К расхождение не превышает 7, 10, 4 и 2 % соответственно для H₂O, N₂, N₂O, NH₃. В окрестности входного сечения реактора расхождение результатов расчета для отдельных компонентов при $T_1 = 900$ К оказывается существенным. При $T_1 \leq 500$ К химические процессы в реакторе практически заморожены. Результаты расчетов на основе уравнений Навье — Стокса с учетом зоны прогрева приведены на рис. 3 для $T_1 = 900$ К. В этом случае динитрамид успевает разложиться в зоне прогрева в неизотермических условиях.

Таким образом, при строгом количественном сопоставлении расчетных данных с экспериментальными в случае малых чисел Re и больших скоростей реакции необходим расчет процессов в зоне прогрева смеси перед входным сечением реактора. Другим фактором, влияющим на величину мольных долей в выходном сечении реактора, является обусловленная вязкостными эффектами неоднородность поля скоростей. При малых числах Re заметное влияние на поле скоростей могут оказывать стенки реактора. Влияние условий прилипания на поле скоростей в реакторе можно оценить на основе точного решения уравнений Навье — Стокса, описывающего ламинарные течения вязкой несжимаемой жидкости в бесконечном полом цилиндре в изотермическом случае при $Re \leq 2000$. Согласно [56] распределения скорости и давления в потоке имеют вид

$$u = U_{\max}(1 - (r/r_0))^2, \quad U_{\max} = 2U, \quad (3)$$

$$v = 0, \quad p = p(x),$$

где u и v — компоненты скорости соответственно в продольном и перпендикулярном направлениях к оси симметрии реактора, r_0 — радиус поперечного сечения реактора, r — расстояние до оси симметрии в поперечном сечении реактора. Средняя скорость U определяется через объемный расход жидкости Q . Применительно к течению в реакторе величина $Q = \pi r_0^2 U$ является функцией T_1 вследствие зависимости плотности смеси от T_1 и постоянства массового расхода. Изотермичность условий внутри реактора, а также малость чисел

Таблица 2

Константы реакций			Мольные доли компонентов		
A_{180}	A_{184}	A_{197}	$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	α_{N_2}	$\alpha_{\text{N}_2\text{O}}$
10^8	$3 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^9$	$8,98 \cdot 10^{-6}$	$9,37 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
10^9	$3 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
10^9	10^9	$3,2 \cdot 10^9$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-6}$	$3,09 \cdot 10^{-5}$
$3 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^9$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$
$3 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$	$9,6 \cdot 10^9$	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$2,72 \cdot 10^{-5}$
$3 \cdot 10^9$	10^9	$3,2 \cdot 10^9$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$

Маха $M = u/a$ (a — «замороженная» скорость звука в смеси) обеспечивают слабую сжимаемость среды в реакторе. Это соответствует условиям применимости приводимого решения. Указанное решение не описывает точно распределение скоростей в областях входного и выходного сечений реактора, тем не менее позволяет сделать определенное заключение относительно времени протекания процесса. Как следует из (3), в окрестности оси симметрии формируется ядро потока со скоростью частиц, превышающей U . Время пребывания в реакторе для таких частиц меньше времени реакции t^* , рассчитанного в [12] по соотношению $t^* = l/U$, где l — длина реактора. Таким образом, глубина превращения в реакции, рассчитанная с использованием значения t^* , может превышать экспериментальную. Поэтому при малых числах Re вязкость, влияя на время пребывания частиц в реакторе, может оказывать заметное влияние на весь химический процесс и для количественной оценки влияния вязкости необходимы двумерные расчеты на основе уравнений Навье — Стокса.

Применительно к процессам горения ADN [14] оба рассмотренных фактора оказывают слабое влияние на структуру пламени вследствие низкой (≤ 670 К) температуры поверхности горения ADN, больших массовых расходов и отсутствия в газовой фазе влияния жестких границ.

Как следует из одномерных расчетов, модель на основе уравнений Эйлера, а также модели с учетом зоны прогрева на основе уравнений Эйлера и Навье — Стокса дают в выходном сечении реактора близкие значения мольных долей H_2O , N_2 , N_2O , NH_3 . Это позволяет на основе уравнений Эйлера и экспериментальных данных [12] провести оценку части кон-

стант скоростей и оценить роль отдельных стадий в процессе пиролиза.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ ДАННЫХ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ. РОЛЬ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ И КОМПОНЕНТОВ В ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

В табл. 2 приведены расчетные значения мольных долей H_2O , N_2 , N_2O в выходном сечении реактора в зависимости от величины констант скоростей стадий 180, 184, 197, полученные при решении системы уравнений Эйлера без учета зоны прогрева и при температуре в реакторе 600 К.

Экспериментальные значения мольных долей H_2O , N_2 , N_2O при $T = 600$ К равны соответственно $\approx 2,6 \cdot 10^{-5}$, $1,5 \cdot 10^{-5}$, $3,1 \cdot 10^{-5}$. Как следует из табл. 2, значения предэкспонентов $A_{180} = 3 \cdot 10^9$, $A_{184} = 3 \cdot 10^9$, $A_{197} = 3,2 \cdot 10^9$ и $9,6 \cdot 10^9$ обеспечивают наиболее полное совпадение расчетных и экспериментальных данных. Значения $A_{180} = 3 \cdot 10^9$, $A_{184} = 3 \cdot 10^9$, $A_{197} = 3,2 \cdot 10^9$, близкие к оценочным [12, 22], использованы ниже при анализе процессов при низком давлении (при $A_{197} = 9,6 \cdot 10^9$ результаты расчетов близки к приводимым ниже). Мольные доли регистрируемых в эксперименте компонентов H_2O , N_2 , N_2O , NH_3 , рассчитанные в выходном сечении реактора в зависимости от температуры в реакторе на основе системы уравнений Эйлера без учета зоны прогрева, представлены вместе с экспериментальными и расчетными данными [12] на рис. 4. Значения мольных долей приведены для шести значений температуры реактора. Расчетные значения для наглядности соединены прямыми. Из рисунка видно, что для основных (по величине мольных долей) компонентов (H_2O , N_2O , NH_3) получено хорошее согла-

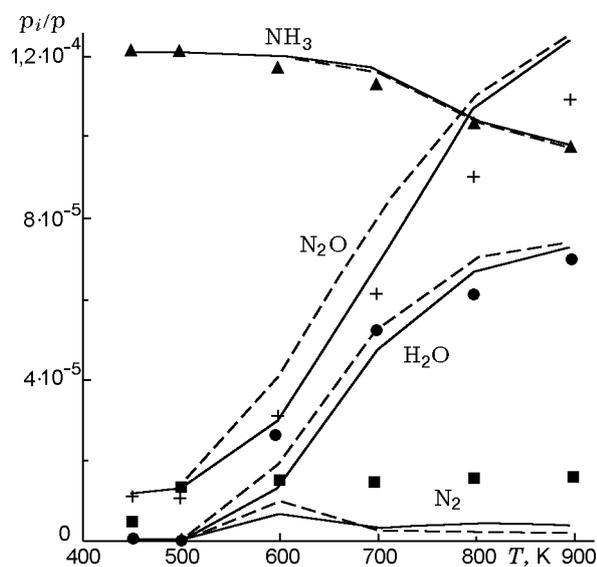


Рис. 4. Распределение мольных концентраций в выходном сечении реактора:

сплошные линии — расчет в предположении протекания сублимации по каналу $ADN_c \rightarrow NH_3 + HN(NO_2)_2$, штриховые линии — расчетные данные [12], точки — экспериментальные данные [12]: \blacktriangle — NH_3 , $+$ — N_2O , \bullet — H_2O , \blacksquare — N_2

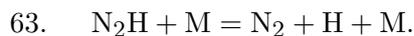
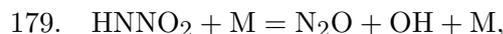
сие расчетных данных с экспериментальными. Расчетные значения мольных долей N_2 при высоких температурах значительно меньше экспериментальных, однако мольная доля N_2 мала, а точность измерения N_2 неизвестна.

Как следует из рис. 4, расчетные данные [12] хорошо согласуются с данными, полученными на основе кинетического механизма из табл. 1. Некоторые различия наблюдаются при оценке роли отдельных стадий и компонентов в процессе пиролиза, что явилось одной из причин детального обсуждения химии процесса.

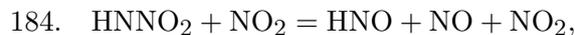
Вклады стадий и компонентов в процесс пиролиза оценены на основе методики, описанной в [34]. Согласно проведенному анализу, важную роль в химическом процессе играет радикал OH , который образуется в основном в результате диссоциации нитроаминного радикала $HNNO_2$. Поэтому производство OH зависит от соотношения констант скоростей стадий 179, 180, 184, определяющих расход $HNNO_2$. Относительный вклад указанных стадий в расход $HNNO_2$ для различных температур представлен ниже:

T , К	600	700	800	900
Стадия 179	0,06	0,4	0,8	0,9
Стадия 180	0,2	0,1	< 0,01	< 0,01
Стадия 184	0,7	0,4	0,1	0,03

При низкой температуре ведущими в расходе $HNNO_2$ являются стадии 180, 184, при высокой — стадия 179. В соответствии с изменением вклада этих стадий в расходование $HNNO_2$ меняется и химия процесса. Так, при $T = 700$ К среди активных частиц наибольшим оказалось производство компонентов OH , HNO , $HNNO_2$, несколько меньше — компонентов H , NH_2 , N_2H и $HNNO$, производство остальных активных частиц мало. Радикал OH производится в реакциях 42 (0,1) и 179 (0,8), а расходуется в стадиях 4 (0,04), 15 (0,08), 44 (0,6), 181 (0,1), 182 (0,1). H_2O образуется в реакциях 4 (0,02), 15 (0,1), 44 (0,6), 181 (0,1). Здесь и ниже в скобках указан относительный вклад соответствующей стадии в производство или расход компонента. Стадии 179 и 180 контролируют выход N_2 и N_2O по каналам:

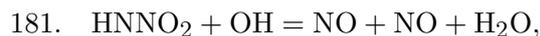


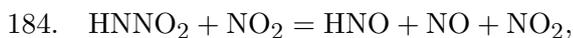
При этом радикал N_2H и азот производятся в основном в стадиях 197 и 63. Стадия 184 регулирует выход HNO и H_2O по каналам:



HNO образуется в основном в стадиях 182 (0,1), 184 (0,8), а расходуется в реакциях 44 (0,7), 214 (0,2).

Наряду с регистрируемыми, одним из основных продуктов является оксид азота, большая часть которого образуется и расходуется в стадиях:





Как следует из приведенных данных, при низкой температуре процесс определяется преимущественно разложением динитразовой кислоты $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$. Взаимодействие NH_3 с продуктами распада кислоты слабое, осуществляется в основном через радикал OH . Образование H_2O происходит в основном в стадии 44. С ростом температуры роль стадий 180 и 184 падает вследствие значительного уменьшения производства HNNO и HNO . Так, при $T = 900$ К среди активных частиц производство компонентов OH , HNNO_2 наибольшее, несколько меньше производство O , H , HNO , NH_2 и значительно меньше — частиц N_2H и HNNO . Радикал OH образуется большей частью в стадиях 42 (0,1), 179 (0,8), а расходуется в стадиях 4 (0,4), 15 (0,2), 44 (0,08). При этом производство атома кислорода почти полностью определяется реакцией 4. H_2O образуется в основном в стадиях 4 (0,3), 15 (0,3), 44 (0,1). Выход N_2 и N_2O определяется преимущественно стадиями 21, 63, 179. NO образуется в основном в реакциях 41, 42, 44, 53, 208.

Ниже приведены краткие сведения о роли отдельных частиц в химическом процессе. Применительно к рассматриваемым процессам, а также к процессам в пламени ADN значительное число стадий и компонентов, в том числе и NO_3 , можно исключить вследствие слабого влияния на результаты расчетов. Расчеты с учетом частицы NH_2O и без нее дают при использовании значений K_{22} , K_{208} из [19] близкие мольные концентрации H_2O , N_2O , NH_3 , что не позволяет в рамках точности принятой модели течения и отсутствия оценок по точности экспериментальных данных оценить константы скорости стадий с участием NH_2O . В интервале температур $600 \div 900$ К различие в мольных долях H_2O , N_2O , NH_3 не превышает 5%. Максимальное расхождение в 26% наблюдается для N_2 и достигается при 800 К.

Исключение из кинетического механизма NH_2NO_2 при принятых в табл. 1 значениях констант скоростей стадий с участием нитрамина слабо влияет на результаты расчета.

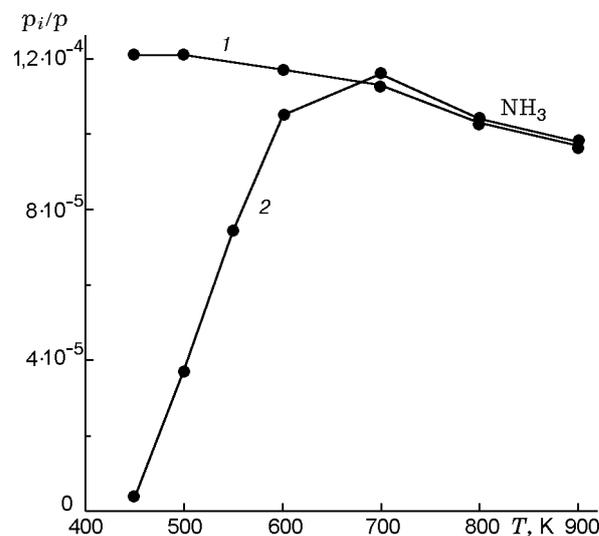


Рис. 5. Распределение мольной концентрации NH_3 в выходящем сечении реактора:

1 — эксперимент [12], 2 — расчет в предположении протекания сублимации ADN по каналу $\text{ADN}_c \rightarrow \text{ADN}_v$, $K_{207} = 10^6 \exp(-11500/RT) \text{ c}^{-1}$ [10]

Увеличение предэкспонента A_{186} в 10 раз значительно увеличивает расход NH_3 и образование N_2 вследствие роста производства радикала NH_2 и слабо влияет на выход H_2O и N_2O , так как при принятых константах скорости мольная доля NH_2NO_2 возрастает.

В расчетах сильное влияние на протекание химического процесса в пламени ADN оказывает константа скорости стадии 114, взятая из [22]. Литературные данные по константе скорости этой стадии значительно различаются [22, 46]. Однако в условиях низких давлений, рассмотренных выше, влияние стадии 114 на результаты расчетов мало, что не позволяет сделать однозначный выбор константы скорости этой реакции.

В связи с различием мнений о процессе сублимации ADN представляет интерес сопоставление расчетных данных с экспериментальными [12] в предположении, что продуктом сублимации является пар ADN . На рис. 5 приведена зависимость мольной доли NH_3 , рассчитанной в выходящем сечении реактора, от температуры реактора при значении $K_{207} = 10^6 \exp(-11500/RT) \text{ c}^{-1}$, взятом из [10], и мольной доле пара ADN , равной $1,21 \cdot 10^{-4}$. Согласно рис. 5 при $T < 700$ К расчетная зависимость не только количественно, но и качественно отличается от экспериментальной. С ростом температуры в эксперименте [12] мольная доля

NH_3 падает, в то время как в расчете растет. Аналогичный результат получается и при рассмотрении стадии 207 как реакции второго порядка с константой скорости из табл. 1. Зависимость мольной доли NH_3 от величины A_{207} при $T = 400$ К характеризуется следующими данными: $\alpha_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-6}$, $2,7 \cdot 10^{-5}$, $1,11 \cdot 10^{-4}$ при $A_{207} = 10^6$, 10^7 и 10^8 с^{-1} соответственно.

Согласно этим результатам для получения экспериментального значения мольной доли NH_3 , равной $1,21 \cdot 10^{-4}$, необходимо значение K_{207} увеличить в 100 раз по сравнению с приводимым в [10]. Расхождение в константе скорости в определенной степени можно объяснить, если предположить, что ион NH_3^+ образуется при фрагментации молекул пара в процессе ионизации при масс-спектрометрическом зондировании продуктов пиролиза. Однако в экспериментах [12] уже при $T = 600$ К обнаружено значительное количество H_2O , что трудно объяснить процессом фрагментации пара в ионизационной камере. При значении K_{207} из [10] и $T = 600$ К выход H_2O и N_2O в расчетах в три раза меньше экспериментального, что также свидетельствует о недостаточной для обеспечения согласия расчетных и экспериментальных данных величине K_{207} . Таким образом, расчетные данные, полученные в предположении протекания процесса сублимации по каналу $\text{ADN}_c \rightarrow \text{ADN}_v$ с использованием значения K_{207} из [10], не согласуются с экспериментальными [12]. Поэтому наиболее вероятным каналом сублимации является характерный для ониевых солей (к классу которых относится и ADN) канал диссоциативной сублимации: $\text{ADN}_c \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2$.

Если принять, что испарение динитрамида аммония происходит по каналу $\text{ADN}_c \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2$, то в условиях опытов [11] при температуре разложения ADN_c , равной 413 К, и изменении температуры во второй ступени реактора от 400 до 593 К изменение мольной доли NH_3 в выходном сечении второй ступени реактора в расчетах не превышает 6 %. Степень разложения HDN , определенная как $\beta = (\alpha_n - \alpha_k) / \alpha_n$, в зависимости от температуры второй ступени реактора приведена ниже:

T , К	450	500	550	573	593
β_1 , м^{-1}	0,05	0,089	0,605	0,937	0,999
β_2 , м^{-1}	0,05	0,067	0,329	0,669	0,919

Здесь α_n , α_k — мольные доли HDN соответственно в начальном и конечном сечениях вто-

рой ступени реактора; β_1 , β_2 — значения β , полученные соответственно при A_{173} из табл. 1 и в три раза меньшем значении. Как следует из приведенных данных, в этом случае так же, как и в [11], возможно образование конденсата при охлаждении смеси газов, вытекающих из второй ступени реактора, однако зависимость массы конденсата от температуры определяется в этом случае в основном константой скорости стадии 173.

ВЫВОДЫ

1. При расчете процесса пиролиза на основе уравнений Навье — Стокса задание во входном сечении реактора в качестве граничных таких обычно используемых условий, как значения мольных долей, приводит при быстром протекании процессов и низких давлениях к значительному дисбалансу по элементам. Предложена методика, позволяющая адаптировать известные расчетные одномерные алгоритмы применительно к быстропотекающим процессам, исключить дисбаланс по элементам, количественно оценить вклад зоны прогрева в химические процессы.

2. Вследствие отсутствия единого мнения о процессе сублимации ADN проведены расчеты процесса пиролиза в предположении протекания сублимации по каналам $\text{ADN}_c \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2$ и $\text{ADN}_c \rightarrow \text{ADN}_v$. Экспериментальные данные [12] хорошо воспроизводятся в расчетах в предположении протекания сублимации по каналу $\text{ADN}_c \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2$. Предположение о протекании сублимации по каналу $\text{ADN}_c \rightarrow \text{ADN}_v$ ведет к качественному расхождению между расчетными и экспериментальными данными. Это подтверждает диссоциативный характер процесса сублимации ADN .

3. На основе сопоставления расчетных и экспериментальных данных оценены вклады отдельных стадий и компонентов в химический процесс, а также константы скоростей стадий 180, 184, 197. Как следует из расчетов, учет стадий с участием NH_2O и NH_2NO_2 слабо влияет на расчетные значения мольных долей наблюдаемых в эксперименте [12] компонентов H_2O , N_2 , N_2O , NH_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Brill T. B., Brush P. J., and Patil D. G. Thermal decomposition of energetic materials 58. Chemistry of ammonium nitrate and

- ammonium dinitramide near the burning surface temperature // *Combust. Flame*. 1993. V. 92, N 1/2. P. 178–186.
- Fetherolf B. L. and Litzinger T. A.** Physical and chemical processes governing the CO₂ Laser-induced deflagration of ammonium dinitramide (ADN) // 29th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, Hampton, USA, 19–23 Oct., 1992. V. 2. P. 327–338.
 - Rossi M. J., Bottaro J. C., and McMillen D. F.** The thermal decomposition of the new energetic material ammonium dinitramide (NH₄N(NO₂)₂) in Relation to Nitramide (NH₂NO₂) and NH₄NO₃ // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1993. V. 25. P. 549–570.
 - Snelson A., Tulis A. J.** Vaporisation of NH₄N(NO₂)₂ and tentative identification of HN(NO₂)₂ by ir matrix isolation spectroscopy // Nineteenth Intern. Pyrotechnics Seminar. Christchurch, New Zeland, 20–25 February, 1994. P. 531–544.
 - Manelis G. B.** Thermal decomposition of dinitramide ammonium salt // 26th Intern. Annual Conference of ICT, 04.07–07.07, 1995, «Pyrotechnics Basic Principles. Technology, Application». P. 15.1–15.15.
 - Lobbecke S., Krause H., Pfeil A.** Thermal behavior of ammonium dinitramide // 27th Intern. Annual Conference of ICT, 25.06–28.06, 1996, «Energetic Materials — Technology, Manufacturing and Processing». P. 143.1–143.4.
 - Lobbecke S., Krause H., Pfeil A.** Thermal decomposition and stabilization of ammonium dinitramide (ADN) // Combustion and Detonation. 28th Intern. Annual Conference of ICT, June 24 — June 27, 1997, Karlsruhe, Federal Republic of Germany. P. 112.1–112.8.
 - Korobeinichev O., Shmakov A., Paletsky A.** Thermal decomposition of ammonium dinitramide and ammonium nitrate // *Ibid.* P. 41.1–41.11.
 - Fogelzang A. E., Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., et al.** Combustion behavior and flame structure of ammonium dinitramide // *Ibid.* P. 99.1–99.14.
 - Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Shmakov A. G.** Molecular-beam mass-spectrometry to ammonium dinitramide combustion chemistry studies // *J. Propulsion and Power*. 1998. V. 14, N 6. P. 991–1000.
 - Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Большова Т. А.** Исследование термического разложения паров АДНА в двухтемпературном проточном реакторе // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38, № 3. С. 37–47.
 - Park J., Chakraborty D., and Lin M. C.** Thermal decomposition of gaseous ammonium dinitramide at low pressure: kinetic modeling of product formation with ab initio MO / c VRRKM calculations // 27th Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1998. P. 2351–2357.
 - Mebel A. M., Lin M. C., and Morokuma K., Melius C. F.** Theoretical study of the gas-phase structure, thermochemistry, and decomposition mechanisms of NH₄NO₂ and NH₄N(NO₂)₂ // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99, N 18. P. 6842–6848.
 - Ермолин Н. Е.** Моделирование химических процессов в пламени динитрамида аммония // Третья Международная конференция «Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и в ствольных системах» (ИСОС 99), Россия, Ижевск, 7–9 июля 1999. Ижевск, 2000. Ч. 2. С. 700–718.
 - Michels H. H. and Montgomery J. A.** On the structure and thermochemistry of hydrogen dinitramide // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97, N 25. P. 6602–6606.
 - Politzer P. and Seminario J. M.** Computational study of the structure of dinitraminic acid, HN(NO₂)₂, and the energetics of some possible decomposition steps // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 216, N 3–6. P. 348–352.
 - Шляпочников В. А., Черская Н. О., Лукьянов О. А. и др.** Динитрамид и его соли. Сообщение 4. Молекулярная структура динитрамида // *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 1994. № 9. С. 1610–1613.
 - Park J. and Lin M. C.** Laser-initiated NO Reduction by NH₃: Total rate constant and product branching ratio measurements for the NH₂+NO reaction // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101, N 1. P. 5–13.
 - Park J. and Lin M. C.** A mass spectrometric study of the NH₂+NO₂ reaction // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101, N 14. P. 2643–2647.
 - Glarborg P., Dam-Johansen K., and Miller J. A.** The reaction of ammonia with nitrogen dioxide in a flow reactor: implications for the NH(,2) + NO(,2) reaction // *Intern. J. Chem. Kinetics*. 1995. V. 27, N 12. P. 1207–1220.
 - Chakraborty D., Hsu C. C., and Lin M. C.** Theoretical studies of nitroamino radical reactions. Rate constants for the unimolecular decomposition of HNNO₂ and related bimolecular processes // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109, N 20. P. 8887–8896.
 - Lin M. C., He Y., and Melius C. F.** Theoretical interpretation of the kinetics and mechanisms of the HNO + HNO and HNO + 2NO reaction with a unified model // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1992. V. 24, N 8. P. 489–516.
 - Sausa R. C., Anderson W. R., Dayton D. C., et al.** Detailed structure study of a low pressure, stoichiometric H₂/N₂O/Ar flame // *Combust. Flame*. 1993. V. 94, N 4. P. 407–423.
 - Miller J. A. and Bowman C. T.** Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1989. V. 15. P. 267–338.
 - Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., et al.** Evaluated kinetic data for combustion

- modelling // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1992. V. 21, N 3. P. 411–698.
26. **Davidson D. F., Kohse-Holuhhaus K., Chang A. Y., and Hanson R. K.** A pyrolysis mechanism for ammonia // *Intern. J. Chem. Kinetics*. 1990. V. 22. P. 513–535.
 27. **Wing Tsang and Herron J. T.** Chemical kinetic data base for propellant combustion, I. Reaction involving NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN and N₂O // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1991. V. 20, N 4. P. 609–663.
 28. **Tsang W., Hampson R. F.** Chemical Kinetic Data Base for combustion Chemistry. Part 1. Methane and Related Compounds // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1986. V. 15, N 3. P. 1087–1279.
 29. **Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Фомин В. М.** Кинетический механизм реакции NH₂ с O₂ в пламенах, содержащих элементы O, H, N. II. Оценка кинетических параметров стадий с участием NH₂O₂, HNOOH, NH₂O // *Физика горения и взрыва*. 1994. Т. 30, № 3. С. 41–49.
 30. **Shigeru Azuhata, Ryuichi Kaji, Hidetoshi Akimoto, et al.** A study of the kinetics of the NH₃-NO-O₂-H₂O₂ reaction // 18th Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1981. P. 845–852.
 31. **Zaslanko I. S., Tereza A. M., Kulish O. N., and Zheldakov D. Yu.** Kinetic aspects of reduction of the nitric oxide level in combustion products by means of adding ammonium (De-NO_x) // *Khim. Fiz.* 1992. V. 11, N 11. P. 1491–1517.
 32. **Ермолин Н. Е., Фомин В. М.** К численному исследованию газодинамики сверхзвукового течения в канале при наличии неравновесных процессов // *Физика горения и взрыва*. 1980. Т. 16, № 3. С. 47–54.
 33. **Mertens J. D., Chang A. Y., Hanson R. K., and Bowman C. T.** A shock tube study of the reaction of NH with NO, O₂ and O // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1991. V. 23, N 2. P. 173–196.
 34. **Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Фомин В. М.** Расчет кинетики и установление механизма химических реакций в пламени перхлората аммония // *Физика горения и взрыва*. 1982. Т. 18, № 2. С. 61–70.
 35. **Glarborg P., Johnsson Jan E., and Dam-Johansen Kim.** Kinetics of homogeneous nitrous oxide decomposition // *Combust. Flame*. 1994. V. 99, N 3. P. 523–532.
 36. **Thorne L. R. and Melins Carl F.** The structure of hydrogen-cyanide-nitrogen dioxide premixed flames // 26th JANNAF Combustion Meeting. October, 1989. P. 10.
 37. **Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Фомин В. М.** Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени гексогена // *Физика горения и взрыва*. 1986. Т. 22, № 5. С. 54–64.
 38. **Park J., Nevia D. Giles, Jesse Moore, and Lin M. C.** A Comprehensive kinetic study of thermal reduction of NO₂ by H₂ // *J. Phys. Chem. A*. 1998. V. 102, N 49. P. 10099–10105.
 39. **Kimbal-Line Mark A. and Hanson R. K.** Combustion-driven flow reactor studies of thermal DeNO reaction kinetics // *Combust. Flame*. 1986. V. 64, N 3. P. 337–351.
 40. **Glarborg P., Kim Dam-Johansen, Miller J. A., et al.** Modeling the thermal DENO_x process in flow reactors surface effects and nitrous oxide formation // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1994. V. 26. P. 421–436.
 41. **Salimian S., Hanson R. K., and Kruger C. H.** Ammonia oxidation in shockheated NH₃-N₂O-Ar mixtures // *Combust. Flame*. 1984. V. 56. P. 83–95.
 42. **Hatch R. L.** Chemical kinetics combustion model of the NG / binder system // 23rd JANNAF Combust. Meeting, CPIA Pub. 457. 1986. V. 1. P. 157–165.
 43. **Al'yan A. E., Baksin N. M., Penenko V. V., et al.** Numerical simulation of photochemical methane oxidation in the atmosphere of industrial areas // Preprint № 772. Novosibirsk, 1987. P. 3–37.
 44. **Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., et al.** Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement III // *Intern. J. Chem. Kinetics*. 1989. V. 21. P. 115–150.
 45. **Fifer R. A.** Kinetic of the reaction OH+HNO₂ = H₂O + NO₂ at high temperatures behind shock waves // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. P. 2717.
 46. **Mebel A. M., Lin M. C., and Melius C. F.** Rate constant of the HONO + HONO → H₂O + NO + NO₂ reaction from ab Initio MO and TST calculations // *J. Phys. Chem. A*. 1998. V. 102, N 10. P. 1803–1807.
 47. **Park J. and Lin M. C.** A mass spectrometric study of the NH₂+NO₂ reaction // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101, N 14. P. 2643–2647.
 48. **Cox R. A., Fowles M., Moulton D., et al.** Kinetics of the reactions of NO₃ radicals with Cl and ClO // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 3361–3365.
 49. **He Y., Liu X., Lin M. C., and Melius C. F.** Thermal reaction of HNCO with NO₂ at moderate temperatures // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1993. V. 25. P. 845–863.
 50. **Кондратьев В. Н.** Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
 51. **EPA-600/2-76-003.** Survey and evaluation of kinetic data on reactions in methane // *Air Combust.* / V. S. Engleman (Ed.). Washington, DC 20460, 1976.
 52. **Melius C. F. and Binkley J. S.** Thermochemistry of the decomposition of nitramines in the gas phase // Twenty-first Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1986. P. 1953–1963.

-
53. **Melius C. F.** Thermochemical modeling: I. Application to decomposition of energetic materials // Chemistry and physics of energetic materials / S. N. Bulusu (Ed.). Dordrecht etc.: Kluwer Academic Publishers, 1990. P. 21–49.
54. **Karsten Kjergward, Glarborg P., Kim Dam-Johansen, and Miller J. A.** Pressure effects on the thermal De-NO_x Process // 26th Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1996. P. 2067–2074.
55. **Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Фомин В. М.** Моделирование кинетики и механизма химических реакций в пламени перхлората аммония // Хим. физика. 1982. № 12. С. 1711–1717.
56. **Лойцянский Л. Г.** Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1973.

*Поступила в редакцию 8/X 2002 г.,
в окончательном варианте — 8/IX 2003 г.*
