

33. А. Н. Колмогоров. Докл. АН СССР, 1941, 30, 4.
34. А. А. Таунсенд. Структура турбулентного потока с поперечным сдвигом. М.: ИЛ, 1959.
35. А. М. Климов.— В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
36. В. Е. Дорошенко.— В сб.: Третье Всесоюз. совещание по теории горения. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
37. Б. П. Лебедев и др. Камеры сгорания авиационных газотурбинных двигателей. М., 1957.
38. А. М. Климов.— В сб.: Горение гетерогенных и газовых систем. Черноголовка, 1977.
39. В. К. Баев, П. К. Третьяков.— В сб.: Исследование горения газообразных топлив. Новосибирск, ИТПМ, 1977.

УДК 662.612.2

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ И УСТАНОВЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПЛАМЕНИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко, В. М. Фомин
(Новосибирск)

Важной стадией процесса горения ПХА являются протекающие в газовой фазе в пламени реакции между продуктами газификации конденсированной фазы, важнейшие из которых — аммиак и хлорная кислота. Детальное знание кинетики и механизма этих радикальных цепных реакций необходимо для создания модели горения ПХА и топлив на его основе.

В работе [1] предложена кинетическая схема цепных реакций, включающая десять стадий, большинство из которых обсуждалось в [2], с четырнадцатью компонентами (из них пять — атомы и радикалы). Вследствие того, что было невозможно вести расчеты по нахождению скорости горения ПХА в модели горения, включающей упомянутую выше схему цепных реакций в газовой фазе, авторы [1] заменили сложную кинетическую схему одной реакцией с эффективными кинетическими параметрами. Поэтому расчеты кинетики в [1] велись в изотермических и изобарических условиях с целью нахождения порядка, энергии активации и константы скорости суммарной реакции для ряда значений температур, давлений и составов, характерных для пламени ПХА.

В [3] представлены результаты экспериментального исследования распределения концентраций в пламени ПХА при давлении ~ 1 атм и начальной температуре 260°C , которые позволили определить качественный и количественный состав продуктов газификации ПХА. Эти данные показали, что предложенная в [1] схема реакций слишком упрощенная — в ней, например, отсутствуют реакции с участием двуокиси азота, являющейся основным продуктом окисления NH_3 на ранних стадиях. Результаты [1] не объясняют даже качественно поведения профилей концентраций стабильных компонентов NO_2 , O_2 , NO , ClOH , зафиксированных в [3]. В настоящей работе проведены более детальные расчеты кинетики реакций в пламени ПХА, базирующиеся на широком наборе возможных реакций и взятых из эксперимента данных по начальному составу газовой смеси (продуктам газификации ПХА). Цель работы — отбор наиболее существенных реакций, протекающих в рассматриваемой системе, на основе сопоставления результатов расчета кинетики с экспериментальными данными по профилям концентраций в пламени ПХА.

Уравнения для расчета кинетики

Ламинарное пламя, каковым является пламя перхлората аммония, описывается в общем виде системой дифференциальных уравнений, учитывающих процессы переноса тепла и вещества при наличии химических реакций. ПХА представляет собой систему, состоящую из четырех элементов (N, H, Cl, O). Эта система может включать несколько десятков компонентов, а число возможных реакций между ними превышает тысячу. Отсюда видны вычислительные сложности решения поставленной задачи об отборе существенных стадий на основе сопоставления данных эксперимента с результатами расчета профилей концентраций по уравнениям, описывающим ламинарное пламя. В связи с этим для решения задачи об отборе стадий в первом приближении не учитывались эффекты теплопроводности и диффузии в уравнениях, описывающих одномерное течение реагирующей смеси, которые в этом случае принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{du}{dx} &= \frac{a^2 u}{a^2 - u^2} \frac{1}{m} \left(\frac{\sum R_i \chi_i}{R} - \frac{1}{c_p T} \sum h_i \chi_i \right), \\ \frac{dT}{dx} &= - \frac{a^2 u^2}{c_p (a^2 - u^2)} \left[\frac{1}{m} \left(\frac{\sum R_i \chi_i}{R} - \frac{1}{c_p T} \sum h_i \chi_i \right) \right] - \frac{1}{m c_p} \sum h_i \chi_i, \\ \rho u &= m, \\ p &= R \rho T, \quad R = \sum R_i \frac{\rho_i}{\rho}, \quad R_i = \frac{R_0}{M_i}, \\ m \frac{d}{dx} \left(\frac{\rho_i}{\rho} \right) &= \chi_i, \quad \chi_i = M_i \sum_{j=1}^L (v_{ji}'' - v_{ji}') \left[k_{jj} \prod_{\alpha=1}^N \left(\frac{\rho_\alpha}{M_\alpha} \right)^{v_{j\alpha}'} - \right. \\ &\quad \left. - k_{jb} \prod_{\alpha=1}^N \left(\frac{\rho_\alpha}{M_\alpha} \right)^{v_{j\alpha}''} \right]. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $a^2 = c_p R T / (c_p - R)$ — квадрат замороженной скорости звука; x — координата; i — номер компонента; j — номер реакции; ρ (ρ_i) — плотность; u — скорость; p — давление; T — температура; h_i — энтальпия; c_p — теплоемкость смеси; m — массовый расход; M_i — молекулярная масса; R_0 — универсальная газовая постоянная; v_{ji}' , v_{ji}'' — стехиометрические коэффициенты компонента i в реакции j ; L — число элементарных стадий; N — число компонентов; k_{jj} , k_{jb} — константы скорости j -й реакции в прямом и обратном направлении. Значения энтальпий компонентов брались из [4]. При этом из-за отсутствия данных по теплоемкости для NOCl, ClO₃, HClO₄ теплоемкость HClO₄ полагалась равной теплоемкости ClO₂, а теплоемкости NOCl, ClO₃ ввиду малых значений концентраций не учитывались (полагались равными нулю).

Механизм реакций. Константы скоростей

Перечень рассмотренных реакций с участием двадцати четырех компонентов представлен в таблице. Константы скоростей прямых реакций

$$k_{jj} = A_{jj} T^{n_{jj}} \cdot \exp(-E_{jj}/R_0 T)$$

взяты из литературных источников, либо рассчитаны в предположениях, указанных в примечаниях. Константы скоростей обратных реакций рассчитывались через k_{jj} и константы равновесия K_{jp} . Последние определялись на основе данных [4] и аппроксимировались приведенными в таблице функциями $K'_{jp} = A_{jp} T^{n_{jp}} \exp(-H_{jp}/R_0 T)$ с относительной по-

грешностью, не превышающей 0,4% для $T = 800 \div 1600$ К. Размерность приведенных в таблице величин:

$$[A_{jj}] = (\text{л/моль})^{\nu_{jj}-1} \text{с}^{-1}; [A_{jp}] = (\text{л/моль})^{\nu_{jj}-\nu_{jp}};$$

$$[E_{jj}], [H_{jp}] = \text{ккал/моль},$$

где $\nu_{j,b}$ — порядок j -й реакции в прямом (обратном) направлении. Для реакций с участием NOCl , ClO_2 , HClO_4 константы равновесия рассчитаны без учета зависимости теплоемкости от температуры.

Относительно данных, представленных в таблице, необходимо сделать ряд замечаний (числа — номера реакций).

3÷5. Константы найдены в предположениях: $E=0$ (из-за сильной экзотермичности реакций), предэкспонент равен константе скорости, экспериментально определенной при низкой температуре.

6. В качестве наиболее достоверного значения E принято 6 ккал/моль [8], предэкспонент принят в 4 раза отличающимся от предложенного в [8]. Сходные значения получаются также при использовании константы скорости обратной реакции [6, 9] и константы равновесия.

7. Значение константы скорости прямой реакции найдено из константы скорости обратной реакции, принятой равной $4 \cdot 10^9$ [6] с нулевой энергией активации, и константы равновесия.

8. Значения параметров близки к приводимым в [6, 10].

10. Приводимые в литературе константы хорошо согласуются между собой.

14. $E=6,4$ ккал/моль — величина, близкая к теплоте реакции (так как обратная реакция, связанная с отрывом атома водорода и найденная с использованием приведенных в [15] полуэмпирических данных, имеет энергию активации, близкую к нулю). В [2] принято, что $E=0,16$ ккал/моль. В [13] имеются значения константы скорости обратной реакции. В таблице приведены данные [6].

18. В [13] имеются сведения о константе скорости обратной реакции. В таблице приведены результаты [19].

19. Приводимые в [6] значения константы скорости прямой реакции на много порядков завышены, поскольку расчет константы скорости обратной реакции по константе равновесия и константе скорости прямой реакции дает предэкспонент на много порядков выше нормального.

20¹. $f=1$.

24². $f=0,1$.

25¹. $f=0,001$.

32¹. $f=1$.

33. Принятая константа на 3 порядка выше приводимой в [6] величины $E=0$.

34³. Константа скорости обратной реакции взята из [6].

37². $f=0,001$.

38¹. $f=0,001$.

42¹. $f=1$.

43. Энергия активации этой реакции принята на $\sim 4,5$ ккал/моль меньшей, чем в [23], при этом предэкспонент выбран так, чтобы константа скорости согласовалась с данными [21—23].

44³. Константа скорости обратной реакции взята из [6].

45². $f=0,01$.

46². $f=1$.

48². $f=1$.

50³. Для обратной реакции предэкспонент взят нормальный, $E=0$.

52¹. $f=0,1$.

55. В соответствии с полуэмпирической зависимостью E от теплоты реакции для реакций с отрывом атома водорода [15] принято $E=0$. Предэкспонент — нормальный.

56¹. $f=1$.

58². $f=0,001$.

76¹. $f=0,001$.

77². $f=1$.

78¹. $f=1$.

¹ Ввиду сильной экзотермичности этой реакции принято, что $E=0$. Предэкспонент принят равным нормальному со стерическим фактором f .

² Энергия активации рассчитана по правилу Поляни — Семенова; предэкспонент принят равным нормальному со стерическим фактором f .

³ Константа скорости найдена из константы равновесия и константы скорости обратной реакции.

Номер реакции	Реакция	A_{jf}	n_{jf}	E_{jf}	A_{jp}	n_{jp}	H_{jp}	Литерату- ра
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$2\text{ClO}_2 = \text{ClO} + \text{ClO}_3$	1,8+10	0	18	1+0,22	0,0	11,24	[5]
2	$\text{ClO}_3 = \text{ClO} + \text{O}_2$	1,7+12	0,5	0	1-7,9	0	-12,8	[1]
3	$\text{ClO}_2 + \text{NO} = \text{ClO} + \text{NO}_2$	1+8	0	0	1+0,76	0,19	-14,8	[6]
4	$\text{ClO}_2 + \text{O} = \text{ClO} + \text{O}_2$	2,7+7	0	0	1+3,6	-0,94	-59,5	[6]
5	$\text{ClO}_2 + \text{H} = \text{ClO} + \text{OH}$	3,42+10	0	0	1+5,04	-0,99	-42,77	[7]
6	$\text{ClO}_2 + \text{Cl} = 2\text{ClO}$	5+10	0	6	1+2,9	-0,43	-5,25	[6-9]
7	$\text{NOCl} + \text{M} = \text{M} + \text{Cl} + \text{NO}$	1+14	0	37,7	1+4,4	0	37,7	[6]
8	$2\text{ClO} = \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	2+8	0	0	1+0,57	-0,59	-47,6	[6,10]
9	$\text{ClO}_2 + \text{Cl} = \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	9+6	0	0	1+3,5	-1,03	-52,9	[6]
10	$\text{ClO} + \text{O} = \text{Cl} + \text{O}_2$	6,6+10	0	0,44	1+0,67	-0,51	-54,2	[6,11-14]
11	$\text{ClO} + \text{NO} = \text{Cl} + \text{NO}_2$	6,78+9	0	0,31	1-3,69	0,63	-9,58	[11]
12	$\text{ClO} + \text{OH} = \text{Cl} + \text{HO}_2$	7,8+9	0	2,745	1-2,03	0,33	-0,16	[13]
13	$\text{ClO} + \text{H} = \text{HCl} + \text{O}$	6+10	0	1	1+2,02	-0,56	-38,45	[13]
14	$\text{ClO} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{ClOH}$	4,24+8	0,5	6,4	1+2,1	-0,41	7,78	[1]
15	$\text{Cl} + \text{HO}_2 = \text{HCl} + \text{O}_2$	1,8+10	0	0	1+2,62	-0,85	-55	[13, 16]
16	$\text{HCl} + \text{O} = \text{OH} + \text{Cl}$	2,3+8	0,64	0,9	1+0,08	0,013	0,93	[6, 17]
17	$\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$	8,4+10	0	1,15	1+2,12	-0,48	-45,04	[13]
18	$\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$	5+8	0	0,75	1-1,56	0,19	-16,5	[18, 19]
19	$\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{ClO}_2 + \text{M}$	6+5	0	11,2	1-8,15	1,27	-4,94	[6]
20	$\text{Cl} + \text{H} + \text{M} = \text{HCl} + \text{M}$	1,44+16	-2	0	1-2,53	-0,24	-102,9	[13]
21	$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} = \text{Cl}_2 + \text{M}$	7,2+8	0	-1,8	1-4,65	0,25	-57,83	[13]
22	$\text{ClOH} + \text{O} = \text{HCl} + \text{O}_2$	1,2+11	0	0	1+2,05	-7,49	-59,28	—
23	$\text{Cl} + \text{O} + \text{M} = \text{ClO} + \text{M}$	3,6+12	-1	0	1-4,56	0,33	-64,42	[13]
24	$\text{HNO} + \text{O}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$	1+10	0	10	1-2,3	0,72	-7,21	—
25	$\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$	2+8	0,5	0	1-1,2	0,47	-9,01	[1]
26	$\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NH}$	3+7	0,68	1,29	1-0,48	0	-27,64	[6]
27	$\text{O} + \text{HNO} = \text{OH} + \text{NO}$	5+8	0,5	0	1+2,04	-0,42	-51,85	[6]
28	$\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$	3+9	0,5	1,8	1-1,66	0,3	-9,43	[6]
29	$\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$	3,5+11	0	1,47	1+5,79	-1,18	-27,94	[6]
30	$\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{O}_2$	1+10	0	0,6	1+4,36	-1,14	-44,65	[6]
31	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{NO}$	2,5+10	0	26,9	1+5,22	-1,02	-35,09	[6]
32	$\text{N} + \text{NO}_2 = 2\text{NO}$	1+11	0	0	1+3,98	-0,81	-79,99	—
33	$2\text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	2,4+9	0	0	1-2,79	0,36	-86,05	[6]
34	$\text{O}_2 + \text{NHO} = \text{NO} + \text{HO}_2$	2,3+8	0,5	13,4	1-0,66	0,42	2,22	—
35	$\text{NO} + \text{NH}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	4,8+9	0	0	1-0,65	-0,22	-120,82	[19, 20]
36	$\text{ClOH} + \text{OH} = \text{ClO} + \text{H}_2\text{O}$	1,8+10	0	0	1-0,19	-0,05	-21,56	[13]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
37	$\text{ClOH} + \text{Cl} = \text{ClO} + \text{HCl}$	5+7	0,5	10	1+1,38	-0,24	-5,05	[1]
38	$\text{ClO} + \text{OH} = \text{HCl} + \text{O}_2$	3,1+7	0,5	0	1+0,58	-0,52	-55,16	[1]
39	$\text{NH}_3 + \text{Cl} = \text{NH}_2 + \text{HCl}$	4,5+8	0,5	0,1	1+3,48	-0,66	2,73	[6]
40	$\text{ClO}_2 + \text{HNO} = \text{ClOH} + \text{NO}_2$	5+6	0,5	0	1-0,18	0	-62,56	-
41	$\text{OH} + \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	3,6+10	0	0	1+0,39	-0,24	-69,29	[13]
42	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1+8	0	0	1-1,7	0,11	-87,85	-
43	$\text{HClO}_4 = \text{OH} + \text{ClO}_3$	1+11	0	39,1	1+9,2	0	47,3	[21-23]
44	$\text{NO} + \text{Cl}_2 = \text{Cl} + \text{NOCl}$	2,7+9	0	19,9	1+0,73	-0,5	19,15	[6]
45	$\text{HClO}_4 + \text{Cl} = \text{ClOH} + \text{ClO}_3$	1,2+9	0	8,25	1+3,2	0	-13	-
46	$\text{ClOH} + \text{ClO} = \text{Cl}_2 + \text{HO}_2$	1+11	0	10	1-0,67	0,01	2,51	-
47	$\text{HClO}_4 + \text{N} = \text{HNO} + \text{ClO}_3$	1,2+11	0	0	1+3,1	0	-51,2	-
48	$\text{HClO}_4 + \text{HNO} = \text{ClO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	3+10	0	6	1+8,9	0	-22,1	[1]
49	$\text{ClOH} + \text{O} = \text{ClO} + \text{OH}$	1,2+10	0	0	1+1,46	-0,23	-4,12	[13]
50	$\text{ClOH} + \text{M} = \text{OH} + \text{Cl} + \text{M}$	4,8+19	-2	60,3	1+6,02	-0,56	60,29	-
51	$\text{NH}_2 + \text{Cl} = \text{NH} + \text{HCl}$	5+8	0,5	0	1+1,08	-0,19	-11,14	[6]
52	$\text{NH}_2 + \text{ClO} = \text{HNO} + \text{HCl}$	1,2+10	0	0	1-0,62	-0,05	-64,17	-
53	$\text{NH} + \text{Cl} = \text{N} + \text{HCl}$	1,2+11	0	0	1-0,04	-0,11	-19,25	[6]
54	$\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	5,5+10	0	7,04	1-1,65	0,18	-17,43	[13]
55	$\text{NH} + \text{ClO} = \text{N} + \text{ClOH}$	1,2+11	0	0	1-1,42	0,13	-14,19	-
56	$\text{ClO}_2 + \text{NH} = \text{ClO} + \text{HNO}$	1,2+11	0	0	1+1,23	-0,3	-58,28	-
57	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 = \text{O}_2 + 2\text{NO}$	5+10	0	25	1+12,6	-2,09	+29,35	[6]
58	$\text{NO} + \text{ClOH} = \text{NO}_2 + \text{HCl}$	2+8	0	9	1-2,31	0,39	-14,64	-
59	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} = \text{N}_2 + \text{O}_2$	1+11	0	28	1+5,39	-1,47	-77,62	[6]
60	$\text{Cl} + \text{HNO} = \text{HCl} + \text{NO}$	2,5+8	0,5	0	1+1,95	-0,43	-52,78	[6]
61	$\text{N}_2\text{O} + \text{Cl} = \text{ClO} + \text{N}_2$	1,2+11	0	33,5	1+4,72	-0,96	-23,39	[6]
62	$\text{NO} + \text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	6,3+9	0	34,1	1-3,18	0,6	-16,76	[6]
63	$\text{N}_2 + \text{HO}_2 = \text{NO} + \text{HNO}$	8+7	0,5	41,8	1+0,5	0,03	40,31	[6]
64	$\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{OH}$	1+10	0	0	1-0,17	-0,22	-93,18	[28]
65	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NH}$	5+10	0	2,8	1-2,4	0,47	-13,87	[6]
66	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1+8	0,68	1,1	1+1,92	-0,47	-13,77	[6]
67	$\text{NO}_2 + \text{M} = \text{NO} + \text{O} + \text{M}$	1,5+13	0	65,4	1+8,24	-0,96	74	[6]
68	$\text{OH} + \text{NH} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	1,5+9	0,56	1,5	1-1,61	0,078	-35,75	[24]
69	$\text{H} + \text{NO} + \text{M} = \text{HNO} + \text{M}$	5,4+9	0	-0,6	1-4,49	0,19	-50,08	[13]
70	$\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$	6,6+6	1	6,3	1-0,37	0,33	-32,34	[13]
71	$\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	1,5+9	0	6	1+3,56	-0,64	3,66	[6]
72	$\text{NH} + \text{NO}_2 = \text{HNO} + \text{NO}$	2+8	0,5	5	1+1,99	-0,49	-43,45	[6]
73	$\text{NH} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{OH}$	1+11	0	10	1-0,33	0,23	-50,66	[6]
74	$\text{NH} + \text{HNO} = \text{NH}_2 + \text{NO}$	2+8	0,5	2	1+0,87	-0,24	-41,65	[6]
75	$\text{NH}_2 + \text{HNO} = \text{NH}_3 + \text{NO}$	6,3+8	0,5	0	1-1,53	0,23	-55,5	[6]
76	$\text{NH} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}$	1,2+8	0	0	1-3,81	0,69	-15,5	-
77	$\text{HClO}_4 + \text{O} = \text{HO}_2 + \text{ClO}_3$	1,2+11	0	7,4	1+3	0	-16,3	-
78	$\text{HClO}_4 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_3$	1,2+11	0	0	1+3,4	0	-71,9	-
79	$\text{N}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{N}$	7,8+10	0	76	1+0,21	0,12	74,87	[6]
80	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{OH}$	6+10	0	13,1	1+6,82	-1,51	-60,91	[6]

Результаты расчета кинетики

Система уравнений при заданных начальных данных интегрировалась численно. Газодинамические уравнения интегрировались явным методом Рунге — Кутты четвертого порядка точности, кинетические — с помощью неявной схемы второго порядка точности. Шаг интегрирования выбирался автоматически из условия малости остаточного члена в кинетических уравнениях по сравнению с оставшимся при разностной дискретизации.

Рассчитана зависимость от расстояния x скорости разложения хлорной кислоты (одного из основных исходных компонентов) в изотермических, изобарических условиях при $t = 1100^\circ\text{C}$, $p = 5,88 \text{ Н/см}^2$. Оказалось, что скорость реагирования хлорной кислоты в зависимости от x (а следовательно, и от времени) возрастает более чем в 10 раз (по

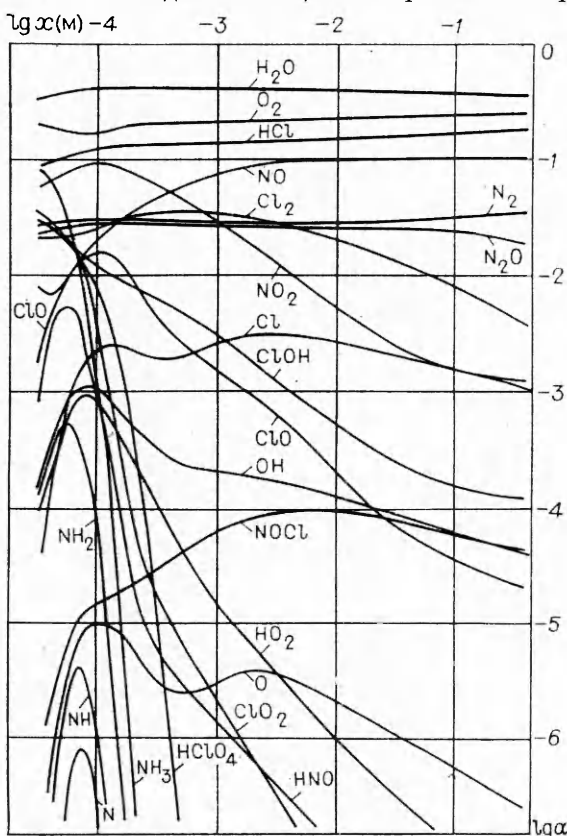


Рис. 1.

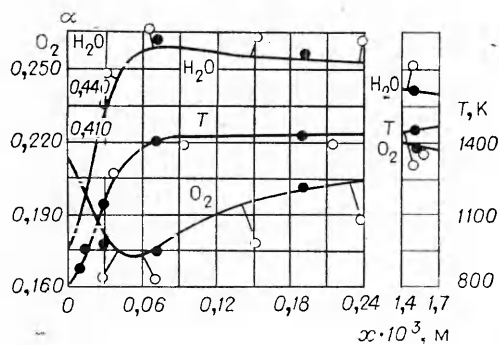


Рис. 2.

сравнению с начальной). Одновременно возрастает концентрация радикала HNO . Такая зависимость скорости реакции типична для радикальных цепных реакций. В данном случае реакцией зарождения цепи является реакция 43, которая и определяет начальную скорость реагирования HClO_4 . Рост скорости реакции связан с накоплением радикала HNO и увеличением вклада реакции 48 в суммарную скорость. Если начальная скорость суммарной реакции зависит только от начальной концентрации HClO_4 (реакция первого порядка), то максимальная скорость зависит от начальных концентраций как NH_3 , так и HClO_4 (реакция второго порядка). Эти данные в целом находятся в соответствии с данными [1].

На рис. 1 представлены зависимости от расстояния концентраций $\alpha_i = p_i/p$ всех компонентов (включая атомы и радикалы), для которых $\alpha \geq 10^{-7}$, а на рис. 2 — зависимости от x температуры, рассчитанные по уравнениям (1) при $p = 5,88 \text{ Н/см}^2$ и значениях констант скоростей, приведенных в таблице. Начальные условия (температура, концентрации стабильных компонентов) взяты из [3] и соответствуют измеренным у поверхности горения ПХА (горевшего при $p = 5,88 \text{ Н/см}^2$ и $T_{\text{н}} =$

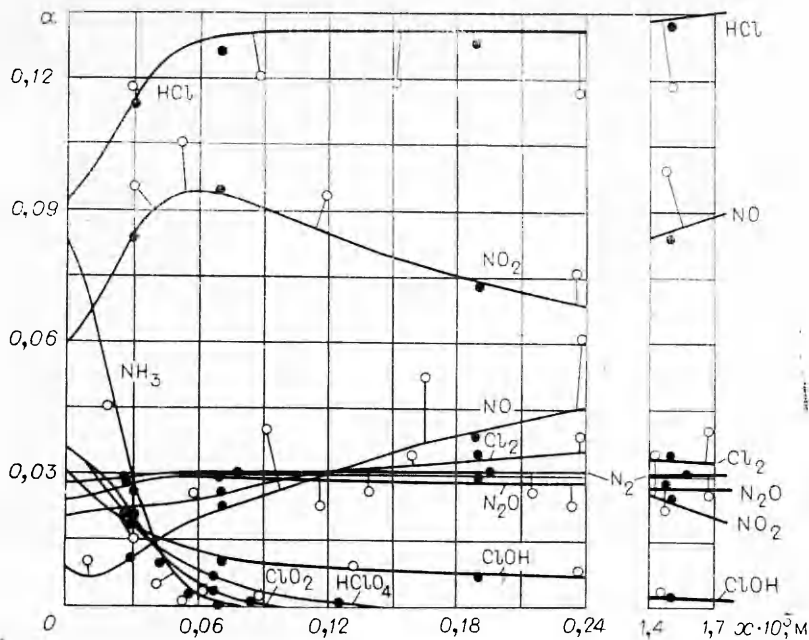


Рис. 3.

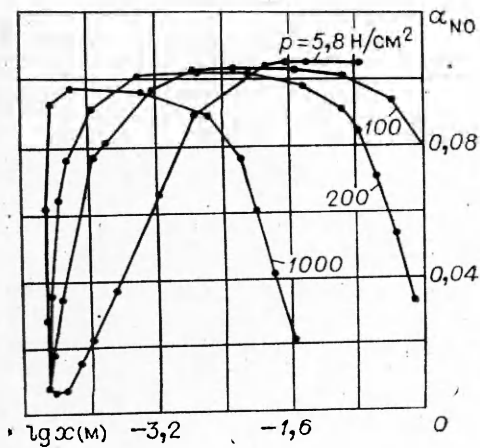


Рис. 4.

$= 260^{\circ}\text{C}$). Массовый расход соответствует скорости горения $3,3 \cdot 10^{-4}$ м/с.

На рис. 2, 3 приведены те же данные только для стабильных компонентов. Сравнение представленных на рис. 2 и 3 расчетных данных с экспериментальными профилями концентраций, приведенными в [3], показывает их удовлетворительное качественное согласие. Результаты расчета правильно отражают характерные особенности экспериментальных профилей концентраций стабильных компонентов: максимум концентрации NO_2 , соотношение размеров зон (узких и широких) и др. Это может служить доказательством

правильности выбранного механизма и использованных констант. Количественное расхождение объясняется пренебрежением в расчетах процессами переноса вещества и тепла и ошибками эксперимента.

Приведенные на рис. 2 и 3 данные показывают, что при давлении $5,88 \text{ Н/см}^2$ на расстояниях до 10^{-1} м термодинамическое равновесие по окислам азота и азоту не успевает установиться (в рассчитанной смеси азот содержится главным образом в виде NO и N_2O , тогда как в равновесии NO и N_2O практически отсутствуют). Представляло интерес выяснить характер приближения к равновесию с ростом давления. С этой целью проведены аналогичные приведенным выше расчеты по кинетике реагирования одной и той же смеси при разных давлениях. На рис. 4 приведены результаты таких расчетов для окиси азота (в случае $p = 5,8 \text{ Н/см}^2$, $m = 0,528 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$), для остальных значений p $m = 15 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$). Видно, что при повышенных давлениях ($\sim 1000 \text{ Н/см}^2$) концентрация NO в зависимости от x проходит через максимум, при больших x приближаясь к равновесной.

Выделение существенных стадий процесса

Дальнейшая задача состояла в выделении из указанного в таблице набора наиболее существенных стадий. Эта задача очень важна для установления механизма сложных реакций с большим числом стадий. Известно несколько работ, посвященных способам выделения существенных стадий [25—27]. Ниже используется следующий способ отбора. На заданном множестве начальных значений концентраций, включающем характерные значения для реакций в пламени ПХА, $T = 800 \div 1600$ К, $p = 0,198 \div 10^3$ Н/см², $x \in [0, 01]$, проводился статистический отбор.

Для каждой элементарной стадии

$$m_j = k_{jf} \prod_{\alpha=1}^N \left(\frac{\rho_\alpha}{M_\alpha} \right)^{\nu_{j\alpha}'} - k_{jb} \prod_{\alpha=1}^N \left(\frac{\rho_\alpha}{M_\alpha} \right)^{\nu_{j\alpha}''}$$

с учетом знака последней на заданном интервале оси x подсчитывались величины

$$A_j = \int_{a_j} m_j dx \quad \text{и} \quad B_j = \int_{\beta_j} m_j dx.$$

Области интегрирования определены следующим образом:

$$a_j : x \in \{m_j > 0\}; \quad \beta_j : x \in \{m_j < 0\}.$$

На основе последних с учетом матрицы стехиометрических коэффициентов для каждого компонента ($m \cdot \rho_i / M_i \rho$) определялись производство и расход компонента, относительный вклад реакций, учтенных в производстве и расходе данного компонента (учитывались только реакции, дающие относительный вклад $> 2\%$), суммарный вклад в производство и расход данного компонента неучтенных реакций. На основе полученного таким образом массива данных производился отбор компонентов и реакций.

Компонент считался существенным для механизма реакции, если отношение максимального значения из его производства и расхода к максимальному значению из всех производств и расходов превышало некоторую малую величину ε . В противном случае он считался несущественным и в случае малой начальной концентрации вообще исключался из рассмотрения.

Реакции исключались в следующих случаях.

1. Если относительный вклад j -й ($j = 1, L$) реакции в производство и расход существенных компонентов, участвующих в j -й реакции, не превышал заданной малой величины δ , то такая реакция исключалась из рассмотрения.

2. Если относительный вклад j -й реакции в производство (расход) существенных компонентов, участвующих в реакции, превышал величину δ , но производство (расход) по величине было на 2 порядка меньше расхода (производства), то такая реакция также исключалась из рассмотрения.

При этом производилась вариация предэкспоненциальных множителей не меньше чем на три порядка для реакций 1—3, 8, 11, 12, 14, 15, 18, 19, 21, 22, 25, 26, 28, 33, 34—41, 43, 45, 48, 52, 54, 57, 58, 61, 62, 64—66, константы которых рассчитывались или известны с малой точностью.

Результаты отбора для $\varepsilon = 0,6\%$, $\delta = 10\%$ приведены ниже:

а) 2, 3, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 24, 25, 28, 30, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 45, 46, 48, 52, 54, 57, 58, 61, 63, 66, 67;

б) 17, 26, 29, 32, 47, 49, 51, 53, 55, 56, 64, 65, 68, 69.

В случае $\varepsilon = 0,6\%$, $\delta = 5\%$ к ним добавляются:

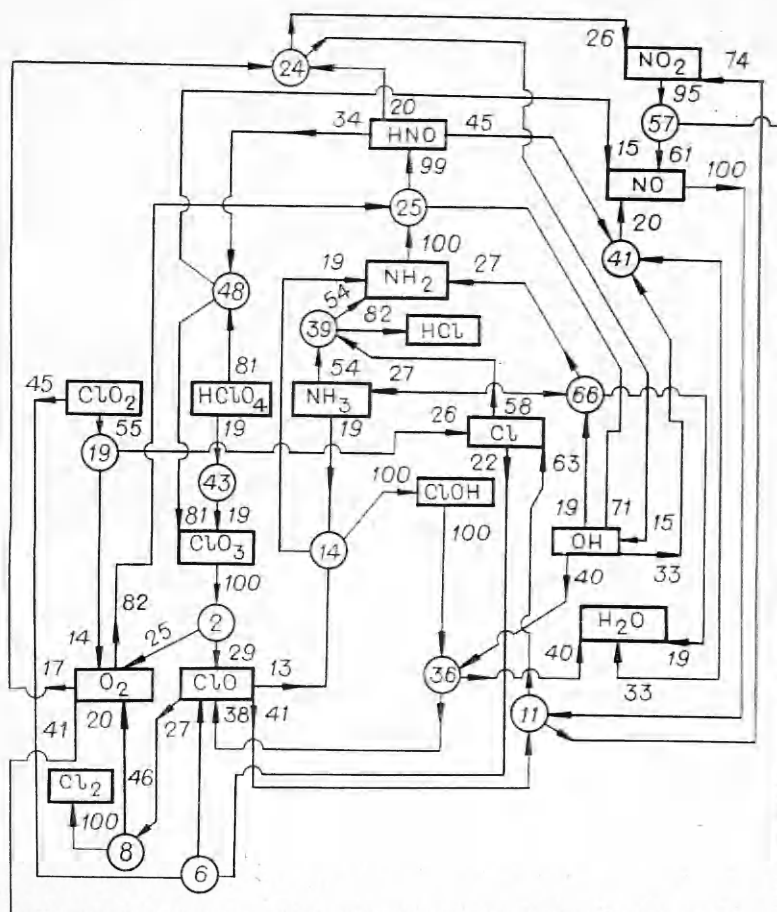


Рис. 5.

в) 1, 23, 31, 50, 60;

г) 62.

В группах а) и в) указаны номера учитываемых реакций. В группах б) и г) вошли номера реакций, дающих основной вклад в несущественные компоненты Н, NH, N, а также исключенных по пункту 2 при отборе реакций.

Число реакций каждой группы удается значительно сократить, если задаваться конкретным набором констант. Так, для набора, представленного в таблице, группа а) примет вид для $\epsilon = 0,6\%$, $\delta = 10\%$:

д) 2, 3, 6, 7, 8, 10, 11, 14, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 24, 25, 28, 30, 33, 34, 35, 36, 39, 41, 43, 44, 46, 48, 52, 57, 61, 63, 66;

для $\epsilon = 17\%$, $\delta = 20\%$:

е) 2, 6, 8, 11, 14, 18, 19, 24, 25, 36, 39, 41, 43, 48, 57, 66.

Об эффективности используемого способа позволяют судить данные для стабильных компонентов, приведенные на рис. 2, 3, где линии — полный механизм, точки — механизм д), кружки — механизм е).

При использовании указанного способа возможна потеря некоторых существенных реакций вследствие того, что на разных стадиях процесса при формировании некоторого компонента возможна смена реакций, дающих основной вклад в его производство (расход). Указанные реакции можно учесть разбиением расчетного интервала на области, соответствующие стадиям процесса с последующим применением указанного способа отбора к каждой из областей. Возможна также ситуация, когда данный компонент производится и расходуется с боль-

шой скоростью в замкнутом цикле, как в случае рассмотренного выше (см. рис. 4) распада NO при высоких давлениях. В этом случае группа реакций (7,44) приводит к большим, почти равным скоростям образования и расхода NO. Для выявления истинного механизма необходим дополнительный анализ либо повторный расчет с исключением из производства и расхода указанного компонента вклада реакций этой группы. В случае NO такой анализ показал, что существенными стадиями распада NO при 10^3 Н/см² являются реакции 24, 34, 41, 60, 63 в отличие от указанных в [1], где в результате рассмотрения ограниченного числа реакций приведен набор: 31, 32, 70, 79.

На рис. 5 приведена схема реакций, построенная для механизма е). В этой схеме в прямоугольниках указаны компоненты, в кружках — номера реакций, цифры у стрелок означают интегральные вклады (в процентах) данной реакции в расход или производство данного компонента.

Из этой схемы наглядно видно, что реагирование аммиака происходит при его реакциях с ClO, Cl, OH, приводящих к образованию радикала NH₂. Реакции последнего ведут к регенерации радикалов ClO и OH. Из схемы видно также, что регенерация ClO происходит через ClOH по реакциям 14 и 36. Схема позволяет определить, какие реакции ответственны за образование конечных продуктов. Это должно позволить в будущем путем анализа экспериментальных данных по профилям скоростей реакций стабильных компонентов определить либо концентрации атомов и радикалов, либо константы скоростей реакций с их участием.

Поступила в редакцию 14/1 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Гайрао, Ф. А. Вильямс. РТК, 1971, 7.
2. P. W. M. Jacobs, G. S. Pearson. Combustion and Flame, 1969, 13, 4.
3. Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейничев и др. ФГВ, 1982, 18, 1.
4. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник/Под ред. В. П. Глушко. Т. 1. М., 1971.
5. В. И. Грицаи, В. Н. Панфилов. Кинетика и катализ, 1975, 16, 2.
6. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
7. P. R. Vemand, M. A. A. Clyne et al. J. Chem. Soc. Far. Trans. I, 1973, 8, 1356.
8. В. И. Грицаи, В. Н. Панфилов. React. Kin. and Cat. Let., 1975, 2, 3.
9. M. A. A. Clyne et al. J. Chem. Soc. Far. Trans. I, 1975, 2, 322.
10. C. Park. J. Phys. Chem., 1976, 80, 6.
11. M. S. Zahniser, F. Kaufman. J. Chem. Phys., 1977, 66, 8.
12. L. T. Molina. Chem. Phys. Let., 1977, 45, 1.
13. D. E. Jensen, G. A. Jones. Comb. Flame, 1978, 32, 1.
14. M. A. A. Clyne et al. J. Chem. Soc. Far. Trans. I, 1976, 10, 2241.
15. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
16. M. T. Levy. Chem. Phys. Let., 1976, 41, 1.
17. C. Park. J. Phys. Chem., 1977, 81, 6.
18. M. S. Zahniser, F. Kaufman. Chem. Phys. Let., 1974, 27, 4.
19. R. F. Hampson, D. Cawin. Chem. Kinetic and Photochem. Data for modelling atmospheric chemistry. U. S. Department of Commerce. RCB Morton Secretary, NBS, 1975.
20. R. K. M. Jayanty, R. Simonaitis, J. Heicklen. J. Phys. Chem., 1976, 80, 5.
21. J. V. Levy. J. Phys. Chem., 1962, 66, 6, 1092.
22. О. П. Коробейничев, Г. И. Анисифоров, М. М. Поляков. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, 3.
23. R. Gilbert, P. W. M. Jacobs. Comb. Flame, 1971, 17, 3, 343.
24. T. Takagi et al. Comb. Flame, 1979, 35, 1.
25. В. И. Головичев, Н. А. Голубкова и др.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1977.
26. В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, Н. И. Озерковская.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1977.
27. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, М. Г. Нейгауз. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, 1.
28. J. N. Bradley, P. Craggs. 15-th Symp. (International) on Comb. Pittsburgh, Pa, 1974.