

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КИНЕТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ ГЕКСОГЕНА. I. РОЛЬ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ И ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Н. Е. Ермолин, В. Е. Зарко\*

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Новосибирск

\*Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск

На основе численных решений системы уравнений, описывающих одномерные течения вязкого теплопроводного реагирующего газа, в интервале давлений  $0,5 \div 90$  атм проведен отбор ведущих стадий и компонентов для описания химической структуры пламени гексогена. Анализируемый кинетический механизм состоит из 263 стадий и 43 компонентов. Обсуждаются литературные данные по константам скоростей элементарных стадий. Применительно к условиям горения гексогена под воздействием излучения рассчитана структура пламени. Рассмотрены различные каналы протекания реакции в зоне распада пара гексогена. Обсуждается влияние массовой скорости и двумерности течения на структуру пламени. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными. Исследованы структура различных зон пламени и роль отдельных стадий и компонентов в протекании химического процесса.

Экспериментальные и теоретические данные по термическому разложению и горению циклических нитраминов — гексогена (RDX) и октогена (HMX) — систематизированы в [1, 2]. Исследования последних лет дали важную информацию о структуре волны горения. Горение нитраминов сопровождается образованием жидкого слоя на поверхности горения, испарением и частичным разложением жидкого слоя. В волне горения нитраминов в газовой фазе реализуется двухстадийный химический процесс, связанный с распадом пара в узкой прилегающей к поверхности горения зоне и с вторичными реакциями между продуктами разложения конденсированной фазы и пара. Наличие в газовой фазе веществ с большими молярными массами указывает на многостадийность процесса термического разложения. Состав продуктов разложения и горения зависит от условий проведения опытов: давления окружающей среды, температуры образца, состава внешней среды, скорости нагрева. Поэтому состав продуктов разложения может отличаться от состава продуктов горения как в качественном (компонентный состав), так и в количественном отношении (количественное соотношение между компонентами). Экспериментально установлено, что температурное распреде-

ление в пламени самоподдерживающейся волны горения имеет однозонную структуру, однако химические стадии разложения паров и образования конечных продуктов горения разделены в пространстве. При воздействии мощного потока излучения профиль температур в пламени становится трехзонным.

Теоретическое описание горения нитраминов получило значительное развитие в последнее десятилетие, хотя очевидно, что эта работа полностью еще не завершена. Моделирование структуры волны горения гексогена на основе детальных кинетических механизмов в широком диапазоне изменения давления проведено в [3–5]. За исключением области низких давлений ( $p = 0,5$  и  $1$  атм) получено хорошее согласие расчетной скорости горения с экспериментальной. Однако следует заметить, что совпадение расчетной скорости горения с экспериментальной еще не является достаточным критерием достоверности кинетической схемы, так как значение расчетной скорости горения малочувствительно к виду кинетической схемы.

Сложность химического механизма и неполнота данных по константам скоростей многих элементарных стадий обуславливают значительные трудности при описании

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения температуры в пламени RDX

$p$ , атм	$L$ , мкм	$T$ , К	$L_f$ , мкм	$T_f$ , К	Источник
1	500	3200	500	3200	[3], расчет
	750	3100	750	3100	[5], расчет
	1000	3000	1100	3100	[4], расчет
	300	1773	—	1973	[6], эксперимент
	1500	2660	3500	2750	[7], эксперимент
5	180	3100	180	3100	[5], расчет
	180	2473	> 300	2773	[6], эксперимент
17	60	3150	60	3150	[8], расчет
20	40	3150	200	3200	[5], расчет
	100	2773	300	2973	[6], эксперимент
	40	1600	—	—	[9], эксперимент
	60	2560	—	—	
	80	2960	—	—	
	100	3140	—	—	
40	2400	—	—		
40	60	3000	—	—	[9], эксперимент
	60	3200	—	—	
60	40	2800	—	—	[9], эксперимент
	60	3200	—	—	
90	13	3240	30	3300	[5], расчет
	80	2773	300	3073	[6], эксперимент

Примечание.  $L$  — расстояние до поверхности горения,  $L_f$  — расстояние отхода пламени,  $T_f$  — температура пламени.

процесса. В табл. 1 для различных давлений представлены экспериментальные и расчетные значения температуры в зоне пламени гексогена, полученные на основе детальных кинетических механизмов. Значительный разброс данных указывает на необходимость дальнейшего совершенствования как кинетических моделей, так и экспериментальных методов. Отметим, что достаточно полные экспериментальные данные по химической структуре волны горения нитраминол отсутствуют, а роль элементарных стадий в процессе горения недостаточно изучена. В частности, малоизученной остается детальная кинетика распада пара нитраминол. Используемые в [3, 4, 10] кинетические механизмы существенно различаются как значениями констант скоростей, так и числом элементарных стадий.

При адекватном описании химического процесса возникают задачи, связанные с построением укороченных схем, следующих из детальных химических механизмов. Работа по редукции детального химического механизма направлена в первую очередь на сокращение объема вычислений. Вместе с тем выделение ведущих стадий, которое составляет важный элемент этой работы, помогает более глубокому пониманию химии процесса горения.

В экспериментах наряду со стабильными компонентами удается регистрировать распределение активных частиц — атомов и радикалов — по зоне пламени [7, 11]. Поэтому учет стадий с участием активных частиц важен при построении детального кинетического механизма. Однако энергетический вклад частиц с малыми мольными долями в энтальпию смеси

мал, роль активных частиц в процессе горения различна, и в технических приложениях в расчетах некоторыми из них часто можно пренебречь.

Применительно к процессам в пламени гексогена ведущие стадии для светящейся зоны исследовались в [12–14] (23 компонента, 90 стадий), а для всей зоны пламени в [3] (43 компонента, 226 стадий), [4] (38 компонентов, 158 стадий) и [15] (45 компонентов, 232 стадии).

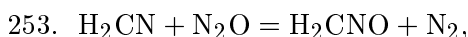
В настоящей работе исследованы общие свойства химического механизма горения гексогена. На основе критического анализа имеющихся литературных данных представлена детальная схема элементарных стадий процесса горения в газовой среде. Рассмотрены различные каналы протекания реакции в зоне распада пара гексогена, и изучена роль отдельных стадий и компонентов в протекании химических процессов в пламени.

Во второй части работы с использованием методики редукции кинетического механизма [16] проведена серия расчетов химической структуры пламени гексогена с целью отбора ведущих стадий и компонентов. Выделены кинетические схемы, с различной степенью точности описывающие химическую структуру пламени гексогена.

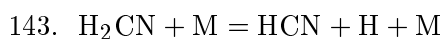
## КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ

Полный кинетический механизм, используемый в данной работе, представлен в табл. 2. Он содержит 263 стадии и 43 компонента, включает в себя стадии из механизмов [4, 3, 10] и дополнен стадиями с известными из литературных источников константами скоростей.

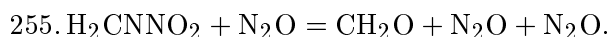
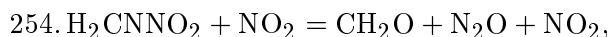
Механизм [4] включает в себя детальную кинетическую схему распада пара гексогена и состоит из 38 компонентов и 158 стадий. В основе механизма [3, 10] лежит механизм [4], дополненный стадиями и константами из обзоров [26, 32], а также стадиями с участием HNC-изомера синильной кислоты. Кроме того, как отмечено в [3], в механизм внесены следующие изменения (номера стадий взяты из табл. 2). Добавлена реакция



увеличивающая выход  $\text{N}_2$  на ранней стадии. Увеличена скорость реакций термического разложения  $\text{H}_2\text{CN}$



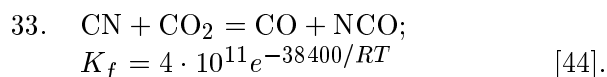
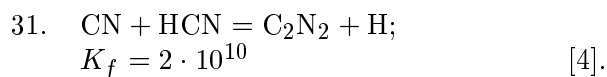
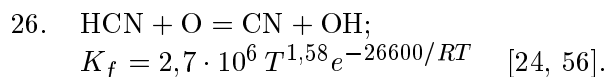
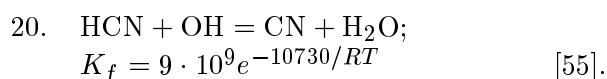
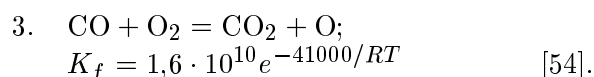
по сравнению со скоростью реакций  $\text{H}_2\text{CN}$  с  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ . Добавлены экзотермические каталитические стадии



Механизм [3] может быть получен исключением из табл. 2 стадий, помеченных звездочкой.

В [10] проведено сравнение результатов модельных расчетов «гомогенного» воспламенения газообразной смеси RDX/Ar, выполненных с использованием механизмов [4] и [10]. Отмечается, что генеральные направления обеих моделей находятся в согласии, различие наблюдается в путях протекания вторичных реакций. В [5] проведено сравнение результатов расчетов химической структуры пламени гексогена, полученных при  $p = 1$  атм с использованием механизмов [4, 10]. Найдено, что распределения температуры и концентрационные профили основных (по массе) компонентов, рассчитанные по этим механизмам, хорошо согласуются между собой.

Для элементарных стадий, имеющих, как правило, значительный разброс по константам скоростей, ниже приведены дополнительные данные.



Константа скорости обратной стадии реакции 35, рассчитанная через константу скорости прямой стадии  $K_f$  и константу равновесия, равна  $K_b = 5,82 \cdot 10^3 T^{1,16} e^{16000/RT}$ . Энергия активации обратной стадии большая, отрицательная.

Таблица 2

Кинетический механизм, используемый при анализе химических процессов в пламени RDX

Список компонентов:

O, O<sub>2</sub>, H, H<sub>2</sub>, OH, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, N, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, HNO, NH<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H, NH,  
 HCN, NCO, CN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HCO, CO, CO<sub>2</sub>, HOCN, HNCO, HNO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, HCNO, CNO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CN,  
 RDX, H<sub>2</sub>CNNO<sub>2</sub>, RDXRO, RDXR, H<sub>2</sub>CNNO, H<sub>2</sub>CNO, H<sub>2</sub>CNH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HNC, CN

Номер реакции	Реакция	$A_j$	$n_j$	$-E_j$	Источник
1	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}^a$	$2,51 \cdot 10^7$	0	4540	[3]
2	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$1,50 \cdot 10^4$	1,30	765	[17]
3	$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	$2,53 \cdot 10^9$	0	-47700	[18]
4	$\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$	$5,80 \cdot 10^{10}$	0	-22934	[4]
*5	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	$1,70 \cdot 10^{10}$	0	-47780	[4]
6	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2,16 \cdot 10^5$	1,51	-3430	[19]
7	$\text{O}_2 + \text{H} = \text{O} + \text{OH}$	$3,52 \cdot 10^{13}$	-0,70	-17070	[19]
8	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	$5,06 \cdot 10$	2,67	-6290	[4]
9	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}^a$	$4,52 \cdot 10^{10}$	0	0	[20, 21]
	( $A_*$ , $n_*$ , $E_*$ )-параметры	$6,75 \cdot 10^{-4}$	1,42	0	—
10	$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1,90 \cdot 10^{13}$	-1,00	0	[3]
11	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	$1,69 \cdot 10^{11}$	0	-874	[18]
12	$\text{O} + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{OH}$	$1,75 \cdot 10^{10}$	0	397	[18]
13	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{OH}$	$2,95 \cdot 10^3$	2,02	-13400	[22]
14	$\text{H}_2 + \text{M} = \text{H} + \text{H} + \text{M}^a$	$4,57 \cdot 10^{16}$	-1,40	-104000	[3]
15	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}^a$	$2,21 \cdot 10^{16}$	-2,00	0	[18]
16	$\text{H} + \text{O} + \text{M} = \text{OH} + \text{M}^a$	$4,72 \cdot 10^{12}$	-1,00	0	[18]
17	$\text{O} + \text{O} + \text{M} = \text{O}_2 + \text{M}^a$	$6,17 \cdot 10^9$	-0,50	0	[18]
18	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$6,62 \cdot 10^{10}$	0	-2130	[18]
19	$\text{CO}_2 + \text{N} = \text{NO} + \text{CO}$	$1,90 \cdot 10^8$	0	-3400	[4]
20	$\text{HCN} + \text{OH} = \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	$3,90 \cdot 10^3$	1,83	-10290	[23]
21	$\text{HCN} + \text{OH} = \text{HOCN} + \text{H}$	$5,85 \cdot 10$	2,40	-12500	[24]
22	$\text{HCN} + \text{OH} = \text{HNCO} + \text{H}$	$1,98 \cdot 10^{-6}$	4,00	-1000	[24]
23	$\text{HOCN} + \text{H} = \text{HNCO} + \text{H}$	$2,00 \cdot 10^4$	2,00	-2000	[25]
24	$\text{HCN} + \text{O} = \text{NCO} + \text{H}$	$1,38 \cdot 10$	2,64	-4980	[24]
25	$\text{HCN} + \text{O} = \text{NH} + \text{CO}$	3,45	2,64	-4980	[24]
26	$\text{HCN} + \text{O} = \text{CN} + \text{OH}$	$2,70 \cdot 10^6$	1,58	-29200	[24]
27	$\text{CN} + \text{H}_2 = \text{HCN} + \text{H}$	$5,50 \cdot 10^{-1}$	3,18	223	[3]
28	$\text{CN} + \text{O} = \text{CO} + \text{N}$	$1,80 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
29	$\text{CN} + \text{O}_2 = \text{NCO} + \text{O}$	$7,50 \cdot 10^9$	0	389	[3]
30	$\text{CN} + \text{OH} = \text{NCO} + \text{H}$	$4,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[26]

Таблица 2 (продолжение)

Номер реакции	Реакция	$A_j$	$n_j$	$-E_j$	Источник
31	$CN + HCN = C_2N_2 + H$	$1,21 \cdot 10^4$	1,71	-1530	[3]
32	$CN + NO_2 = NCO + NO$	$1,59 \cdot 10^{10}$	0	1133	[23]
33	$CN + CO_2 = CO + NCO$	$3,67 \cdot 10^3$	2,16	-26900	[27]
34	$C_2N_2 + O = NCO + CN$	$4,57 \cdot 10^9$	0	-8880	[24]
35	$C_2N_2 + OH = HOCN + CN$	$1,86 \cdot 10^8$	0	-2900	[24]
36	$CN + CN + M = C_2N_2 + M$	$5,66 \cdot 10^9$	0	0	[26]
	( $A_*$ , $n_*$ , $E_*$ )-параметры	$1,65 \cdot 10^{-10}$	2,61	0	—
37	$HO_2 + NO = NO_2 + OH$	$2,11 \cdot 10^9$	0	479	[4]
38	$NO_2 + H = NO + OH$	$1,32 \cdot 10^{11}$	0	-362	[28]
39	$NO_2 + O = NO + O_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-600	[4]
40	$NCO + H = NH + CO$	$5,36 \cdot 10^{10}$	0	0	[26]
41	$NCO + O = NO + CO$	$2,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
42	$NCO + N = N_2 + CO$	$2,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
43	$NCO + OH = NO + CO + H$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
44	$NCO + M = N + CO + M^f$	$3,10 \cdot 10^{13}$	-0,50	-48000	[24]
45	$NCO + NO = N_2O + CO$	$6,20 \cdot 10^{14}$	-1,73	-763	[3]
46	$NCO + H_2 = HNCO + H$	$7,60 \cdot 10^{-1}$	3,00	-4000	[25]
47	$HNCO + H = NH_2 + CO$	$2,20 \cdot 10^4$	1,70	-3800	[25]
48	$NH + O_2 = HNO + O$	$3,89 \cdot 10^{10}$	0	-17890	[29]
49	$NH + O_2 = NO + OH$	$7,60 \cdot 10^7$	0	-1530	[29]
50	$NH + NO = N_2O + H$	$2,94 \cdot 10^{11}$	-0,40	0	[30]
51	$N_2O + H = N_2 + OH$	$2,23 \cdot 10^{11}$	0	-16750	[19]
52	$NH + OH = HNO + H$	$2,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
53	$NH + OH = N + H_2O$	$5,00 \cdot 10^8$	0,50	-2000	[24]
54	$NH + N = N_2 + H$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
55	$NH + H = N + H_2$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[4]
56	$NH_2 + O = HNO + H$	$6,63 \cdot 10^{11}$	-0,50	0	[24]
57	$NH_2 + O = NH + OH$	$6,75 \cdot 10^9$	0	0	[24]
58	$NH_2 + OH = NH + H_2O$	$4,00 \cdot 10^3$	2,00	-1000	[24]
59	$NH_2 + H = NH + H_2$	$6,92 \cdot 10^{10}$	0	-3650	[24]
60	$NH_2 + NO = N_2H + OH$	$2,80 \cdot 10^{10}$	-0,55	0	[31]
61	$NH_2 + NO = N_2 + H_2O$	$8,82 \cdot 10^{12}$	-1,25	0	[3]
62	$N_2H + M = N_2 + H + M$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	-3000	[29]
63	$N_2H + NO = N_2 + HNO$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
64	$N_2H + H = N_2 + H_2$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	0	[31]

Таблица 2 (продолжение)

Номер реакции	Реакция	$A_j$	$n_j$	$-E_j$	Источник
65	$H + NO + M = HNO + M$	$1,52 \cdot 10^{12}$	-0,41	0	[32]
	( $A_*$ , $n_*$ , $E_*$ )-параметры	$1,70 \cdot 10^{-2}$	0,91	-735	—
66	$HNO + OH = NO + H_2O$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-994	[32]
67	$H_2 + NO = HNO + H$	$1,39 \cdot 10^{10}$	0	-56530	[32]
68	$N + NO = N_2 + O$	$3,27 \cdot 10^9$	0,30	0	[24]
69	$N + O_2 = NO + O$	$6,40 \cdot 10^6$	1,00	-6280	[4]
70	$N + OH = NO + H$	$3,80 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
71	$HCO + OH = H_2O + CO$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[18]
72	$HCO + M = H + CO + M^b$	$1,86 \cdot 10^{14}$	-1,00	-17000	[33]
73	$HCO + H = CO + H_2$	$7,23 \cdot 10^{10}$	0	0	[34]
74	$HCO + O = CO + OH$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[4]
75	$HCO + O = CO_2 + H$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[4]
76	$HCO + O_2 = HO_2 + CO$	$7,58 \cdot 10^9$	0	-410	[35]
77	$NH_2 + NO_2 = N_2O + H_2O$	$3,28 \cdot 10^{15}$	-2,20	0	[24]
78	$NH_2 + NO = N_2O + H_2$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	-24640	[4]
79	$NH_2 + NO = HNO + NH$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-40000	[4]
80	$NH + NO_2 = NO + HNO$	$1,00 \cdot 10^8$	0,50	-4000	[4]
81	$N + N_2O = N_2 + NO$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-19870	[36]
82	$N + NO_2 = NO + NO$	$4,00 \cdot 10^9$	0	0	[4]
83	$N + NO_2 = N_2O + O$	$5,00 \cdot 10^9$	0	0	[4]
84	$N + NO_2 = N_2 + O_2$	$1,00 \cdot 10^9$	0	0	[4]
85	$N + HNO = NH + NO$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[4]
86	$N + HNO = N_2O + H$	$5,00 \cdot 10^7$	0,50	-3000	[4]
87	$N + HO_2 = NH + O_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[4]
88	$N + HO_2 = NO + OH$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[4]
89	$N_2O + M = N_2 + O + M^e$	$7,91 \cdot 10^{10}$	0	-56040	[37]
	( $A_*$ , $n_*$ , $E_*$ )-параметры	$9,00 \cdot 10^{-2}$	0	-1510	—
*90	$N_2O + NO = N_2 + NO_2$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	-49675	[36]
91	$N_2O + OH = N_2 + HO_2$	$2,00 \cdot 10^9$	0	-40000	[25]
92	$N_2O + O = N_2 + O_2$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	-28020	[24]
93	$N_2O + O = NO + NO$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	-28000	[24]
94	$O + NO + M = NO_2 + M$	$1,30 \cdot 10^{12}$	-0,75	0	[32]
	( $A_*$ , $n_*$ , $E_*$ )-параметры	$2,75 \cdot 10^{-7}$	2,12	-1551	—
95	$NO_2 + NO_2 = NO + NO + O_2$	$1,63 \cdot 10^9$	0	-26120	[32]
*96	$NO_2 + NO = N_2O + O_2$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-60000	[24]

Таблица 2 (продолжение)

Номер реакции	Реакция	$A_j$	$n_j$	$-E_j$	Источник
97	$\text{NO} + \text{M} = \text{N} + \text{O} + \text{M}^c$	$9,64 \cdot 10^{11}$	0	-148400	[32]
* 98	$\text{NO} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1,30 \cdot 10^{11}$	0	-75630	[24]
99	$\text{NO} + \text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	$2,00 \cdot 10^9$	0	-26000	[24]
100	$\text{HNO} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{HO}_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-25000	[24]
101	$\text{OH} + \text{NO} + \text{M} = \text{HNO}_2 + \text{M}^d$	$1,99 \cdot 10^9$	-0,05	721	[32]
	( $A_*$ , $n_*$ , $E_*$ )-параметры	$3,92 \cdot 10^{-9}$	2,46	-653	—
102	$\text{HNO}_2 + \text{OH} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,26 \cdot 10^7$	1,00	-135	[32]
103	$\text{HNO} + \text{O} = \text{NO} + \text{OH}$	$1,81 \cdot 10^{10}$	0	0	[32]
*104	$\text{HNO} + \text{O} = \text{NO}_2 + \text{H}$	$5,00 \cdot 10^7$	0,50	-2000	[4]
105	$\text{HNO} + \text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$8,51 \cdot 10^5$	0	-3080	[38]
*106	$\text{HNO}_2 + \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-40000	[4]
107	$\text{HCO} + \text{NO} = \text{CO} + \text{HNO}$	$1,40 \cdot 10^{10}$	0	0	[3]
108	$\text{HCO} + \text{NO}_2 = \text{CO} + \text{HNO}_2$	$1,24 \cdot 10^{20}$	-3,29	-2354	[32]
109	$\text{HCO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{H} + \text{NO}$	$8,39 \cdot 10^{12}$	-0,75	-1927	[32]
110	$\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$	$9,03 \cdot 10^{10}$	0	-33780	[32]
111	$\text{HNO}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{NO}_2$	$1,20 \cdot 10^{10}$	0	-7352	[32]
*112	$\text{CN} + \text{N}_2\text{O} = \text{NCO} + \text{N}_2$	$9,00 \cdot 10^{10}$	0	-15400	[39]
113	$\text{CN} + \text{NO} = \text{NCO} + \text{N}$	$9,60 \cdot 10^{10}$	0	-42120	[26]
*114	$\text{O} + \text{NO}_3 = \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$6,00 \cdot 10^9$	0	0	[40]
*115	$\text{CN} + \text{NO} = \text{CO} + \text{N}_2$	$3,14 \cdot 10^8$	0	0	[41]
*116	$\text{CN} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{NO}$	$3,14 \cdot 10^8$	0	0	[41]
117	$\text{HCN} + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{CO}$	$7,83 \cdot 10^{-7}$	4,00	-4000	[24]
*118	$\text{OH} + \text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	$9,00 \cdot 10^7$	0	0	[40]
119	$\text{HNCO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NCO}$	$6,38 \cdot 10^2$	2,00	-2580	[26]
120	$\text{NO} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{OH}$	$2,16 \cdot 10^{10}$	-0,23	0	[30]
*121	$\text{NH} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2$	$1,60 \cdot 10^9$	0,60	-1500	[42]
122	$\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$	$1,78 \cdot 10^9$	0	-14900	[36]
*123	$\text{N}_2\text{H} + \text{N} = \text{NH} + \text{N}_2$	$3,16 \cdot 10^{10}$	0	-2000	[36]
*124	$\text{NH}_3 + \text{M} = \text{NH} + \text{H}_2 + \text{M}$	$6,31 \cdot 10^{11}$	0	-94000	[36]
125	$\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{CO}_2$	$7,80 \cdot 10^{14}$	-1,73	-763	[43]
*126	$\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{CO} + \text{O}$	$2,45 \cdot 10^9$	0	392	[26]
*127	$\text{HCNO} + \text{H} = \text{HCN} + \text{OH}$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	-12000	[17]
128	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,04 \cdot 10^3$	2,04	-566	[24]
129	$\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$	$6,40 \cdot 10^2$	2,39	-10170	[31]
130	$\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	$9,40 \cdot 10^3$	1,94	-6460	[31]

Таблица 2 (продолжение)

Номер реакции	Реакция	$A_j$	$n_j$	$-E_j$	Источник
131	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$3,43 \cdot 10^6$	1,18	447	[4]
132	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$	$7,94 \cdot 10^4$	1,66	-2000	[3]
133	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	$1,63 \cdot 10^{30}$	-4,10	-92550	[3]
134	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{HCO} + \text{OH}$	$1,80 \cdot 10^{10}$	0	-3080	[4]
135	$\text{RDX} + \text{M} = \text{RDXR} + \text{NO}_2 + \text{M}$	$2,00 \cdot 10^{16}$	0	-45000	[4]
	$(A_*, n_*, E_*)$ -параметры	$1,27 \cdot 10^2$	0	17000	—
136	$\text{RDXR} + \text{M} = \text{RDXRO} + \text{M}$	$1,00 \cdot 10^{16}$	0	-23000	[4]
	$(A_*, n_*, E_*)$ -параметры	$1,30 \cdot 10^2$	0	5000	—
137	$\text{RDX} + \text{H} = \text{RDXR} + \text{HNO}_2$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-5000	[4]
138	$\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{M} = \text{H}_2\text{CN} + \text{NO}_2 + \text{M}$	$1,00 \cdot 10^{16}$	0	-31000	[4]
	$(A_*, n_*, E_*)$ -параметры	$1,30 \cdot 10^2$	0	5000	—
139	$\text{H}_2\text{CNNO} + \text{M} = \text{H}_2\text{CN} + \text{NO} + \text{M}$	$1,00 \cdot 10^{16}$	0	-2000	[3]
	$(A_*, n_*, E_*)$ -параметры	$1,30 \cdot 10^2$	0	-13000	—
140	$\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{CN} + \text{HNO}_2$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-5000	[4]
141	$\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{OH} = \text{HCN} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-3000	[4]
142	$\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[4]
143	$\text{H}_2\text{CN} + \text{M} = \text{HCN} + \text{H} + \text{M}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0	-30000	[3]
144	$\text{H}_2\text{CN} + \text{NO}_2 = \text{HCN} + \text{HNO}_2$	$1,00 \cdot 10^8$	0	-1000	[3]
145	$\text{H}_2\text{CN} + \text{NO}_2 = \text{H}_2\text{CNO} + \text{NO}$	$1,00 \cdot 10^8$	0	-3000	[3]
146	$\text{H}_2\text{CN} + \text{NO} = \text{HCN} + \text{HNO}$	$1,00 \cdot 10^8$	0	-3000	[3]
147	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{HCO}$	$2,05 \cdot 10^{10}$	0	-38950	[18]
148	$\text{HCO} + \text{HNO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	$6,02 \cdot 10^8$	0	-1987	[32]
*149	$\text{HCO} + \text{HNO} = \text{HNCO} + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-2000	[4]
150	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 = \text{HCO} + \text{HNO}_2$	$7,83 \cdot 10^{-1}$	2,77	-13730	[32]
151	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{M} = \text{HCNO} + \text{H} + \text{M}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0	-50000	[4]
152	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{OH} = \text{HCNO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[4]
153	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{NO}_2 = \text{HCNO} + \text{HNO}_2$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-2000	[4]
154	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{NO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	0	[4]
155	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{NO} = \text{HCNO} + \text{HNO}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-25000	[4]
156	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{HNO} = \text{H}_2\text{CN} + \text{HNO}_2$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-2000	[4]
157	$\text{HCNO} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{HNO}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-5000	[4]
158	$\text{HCNO} + \text{OH} = \text{CNO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-2000	[4]
159	$\text{HCNO} + \text{O} = \text{HCO} + \text{NO}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-9000	[4]
160	$\text{HCNO} + \text{CN} = \text{HCN} + \text{CNO}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-2000	[4]
161	$\text{CNO} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{CO} + \text{NO}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-15000	[4]



Таблица 2 (продолжение)

Номер реакции	Реакция	$A_j$	$n_j$	$-E_j$	Источник
162	$\text{CNO} + \text{NO}_2 = \text{CO} + \text{NO} + \text{NO}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[4]
163	$\text{CNO} + \text{O} = \text{CO} + \text{NO}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[4]
164	$\text{H}_2\text{CN} + \text{HNO} = \text{H}_2\text{CNH} + \text{NO}$	$1,00 \cdot 10^8$	0	-4000	[3]
165	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[4]
166	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{CN} = \text{H}_2\text{CN} + \text{HCN}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[4]
167	$\text{H}_2\text{CN} + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{CNH} + \text{NO}_2$	$1,00 \cdot 10^8$	0	-12000	[3]
168	$\text{H}_2\text{CN} + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CNH} + \text{HCO}$	$1,00 \cdot 10^8$	0	-14000	[3]
169	$\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^8$	0	-2000	[4]
170	$\text{RDXRO} + \text{M} = \text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{H}_2\text{CN} + \text{M}$	$1,00 \cdot 10^{16}$	0	-23000	[4]
	( $A_*$ , $n_*$ , $E_*$ )-параметры	$1,30 \cdot 10^2$	0	5000	—
171	$\text{HCN} + \text{M} = \text{H} + \text{CN} + \text{M}$	$8,30 \cdot 10^{17}$	-0,93	-123800	[32]
	( $A_*$ , $n_*$ , $E_*$ )-параметры	$2,32 \cdot 10^{-6}$	1,67	-1100	—
172	$\text{CN} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCN} + \text{HCO}$	$4,20 \cdot 10^{10}$	0	0	[26]
173	$\text{CN} + \text{HCO} = \text{HCN} + \text{CO}$	$6,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[26]
*174	$\text{CN} + \text{NH} = \text{HCN} + \text{N}$	$1,00 \cdot 10^8$	0,50	-2000	[41]
175	$\text{CN} + \text{HNO} = \text{HCN} + \text{NO}$	$1,80 \cdot 10^{10}$	0	0	[26]
176	$\text{CN} + \text{HNO}_2 = \text{HCN} + \text{NO}_2$	$1,20 \cdot 10^{10}$	0	0	[26]
*177	$\text{C}_2\text{N}_2 + \text{O} = \text{NCN} + \text{CO}$	$1,39 \cdot 10^{11}$	0	-15080	[44]
*178	$\text{NCO} + \text{HO}_2 = \text{HNCO} + \text{O}_2$	$1,70 \cdot 10^9$	0	-8000	[45]
179	$\text{NCO} + \text{NO}_2 = \text{NO} + \text{NO} + \text{CO}$	$1,40 \cdot 10^{10}$	0	0	[26]
180	$\text{NCO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$	$4,20 \cdot 10^9$	0	0	[26]
*181	$\text{NCN} + \text{O} = \text{NCO} + \text{N}$	$2,40 \cdot 10^{10}$	0	0	[46]
*182	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	-1732	[47]
183	$\text{HOCN} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NCO}$	$6,40 \cdot 10^2$	2,00	-2560	[25]
*184	$\text{HOCN} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{NCO}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	0	[48]
*185	$\text{HOCN} + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{CN}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	0	[48]
186	$\text{HNCO} + \text{M} = \text{NH} + \text{CO} + \text{M}$	$6,00 \cdot 10^{13}$	0	-99800	[26]
	( $A_*$ , $n_*$ , $E_*$ )-параметры	$2,76 \cdot 10^{-12}$	3,10	-2100	—
*187	$\text{HNCO} + \text{M} = \text{H} + \text{NCO} + \text{M}$	$5,00 \cdot 10^{12}$	0	-120000	[29]
*188	$\text{HNCO} + \text{N} = \text{NH} + \text{NCO}$	$4,00 \cdot 10^{10}$	0	-36000	[29]
189	$\text{HNCO} + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{NCO}$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	-23700	[49]
190	$\text{HNCO} + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NCO}$	$5,00 \cdot 10^9$	0	-6200	[49]
191	$\text{HNCO} + \text{CN} = \text{HCN} + \text{NCO}$	$1,50 \cdot 10^{10}$	0	0	[26]
192	$\text{HNCO} + \text{O} = \text{NH} + \text{CO}_2$	$9,60 \cdot 10^4$	1,40	-8580	[26]
193	$\text{HNCO} + \text{O} = \text{OH} + \text{NCO}$	$6,67 \cdot 10^{-7}$	4,55	-1780	[50]

Таблица 2 (продолжение)

Номер реакции	Реакция	$A_j$	$n_j$	$-E_j$	Источник
*194	$\text{HCO} + \text{N} = \text{HCN} + \text{O}$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	0	[41]
*195	$\text{HCO} + \text{N} = \text{CO} + \text{NH}$	$2,00 \cdot 10^8$	0,50	-2000	[41]
196	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{NH}_3$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[45]
197	$\text{N}_2\text{O} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{N}_2$	$3,19 \cdot 10^8$	0	-20330	[3]
198	$\text{NCO} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HNCO} + \text{HCO}$	$6,00 \cdot 10^9$	0	0	[26]
199	$\text{NCO} + \text{HCO} = \text{HNCO} + \text{CO}$	$3,60 \cdot 10^{10}$	0	0	[26]
200	$\text{NCO} + \text{HNO} = \text{HNCO} + \text{NO}$	$1,80 \cdot 10^{10}$	0	0	[26]
201	$\text{NCO} + \text{HNO}_2 = \text{HNCO} + \text{NO}_2$	$3,60 \cdot 10^9$	0	0	[26]
*202	$\text{NCN} + \text{N} = \text{CN} + \text{N}_2$	$2,40 \cdot 10^{10}$	0	0	[46]
203	$\text{NCO} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{NO} + \text{CO}$	$9,00 \cdot 10^{10}$	0	-28000	[26]
204	$\text{NCO} + \text{NCO} = \text{N}_2 + \text{CO} + \text{CO}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[3]
*205	$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{OH} + \text{H}$	$1,08 \cdot 10^8$	0	-1300	[47]
*206	$\text{NH} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{HNO}$	$2,00 \cdot 10^9$	0	-6000	[29]
*207	$\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2\text{H} + \text{O}$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	-17200	[47]
208	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NH}$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	-10000	[31]
*209	$\text{OH} + \text{NO}_3 = \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$1,40 \cdot 10^{10}$	0	0	[40]
210	$\text{N}_2\text{H} + \text{OH} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[31]
*211	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 = \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	$4,64 \cdot 10^8$	0	479	[24]
212	$\text{HNO} + \text{NO}_2 = \text{HNO}_2 + \text{NO}$	$6,00 \cdot 10^8$	0	-1987	[32]
213	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	$3,00 \cdot 10^{14}$	0	-48460	[47]
	$(A_*, n_*, E_*)$ -параметры	$2,50 \cdot 10^0$	0	2960	—
214	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$4,20 \cdot 10^{11}$	0	-11980	[51]
215	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{HO}_2$	$9,64 \cdot 10^3$	2,00	-3970	[18]
216	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-3590	[36]
217	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$4,82 \cdot 10^{10}$	0	-7950	[18]
218	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$5,80 \cdot 10^{11}$	0	-9557	[3]
219	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{CO} + \text{M}$	$8,25 \cdot 10^{12}$	0	-69540	[52]
220	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,99 \cdot 10^9$	0	-11660	[18]
221	$\text{HCO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH} + \text{H}$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[18]
222	$\text{NO}_2 + \text{O} + \text{M} = \text{NO}_3 + \text{M}$	$1,33 \cdot 10^{10}$	0	0	[32]
	$(A_*, n_*, E_*)$ -параметры	$9,00 \cdot 10^{-13}$	4,08	-2467	—
223	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} = \text{HNO}_3 + \text{M}$	$2,41 \cdot 10^{10}$	0	0	[32]
	$(A_*, n_*, E_*)$ -параметры	$3,75 \cdot 10^{-17}$	5,49	-2350	—
224	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 = \text{NO}_3 + \text{NO}$	$9,64 \cdot 10^6$	0,73	-20920	[32]
225	$\text{NH} + \text{M} = \text{N} + \text{H} + \text{M}$	$2,65 \cdot 10^{11}$	0	-75510	[29]

Таблица 2 (продолжение)

Номер реакции	Реакция	$A_j$	$n_j$	$-E_j$	Источник
226	$\text{NH} + \text{O} = \text{NO} + \text{H}$	$5,50 \cdot 10^{10}$	0	0	[29]
227	$\text{NH} + \text{O} = \text{N} + \text{OH}$	$3,72 \cdot 10^{10}$	0	0	[29]
228	$\text{NH} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[53]
229	$\text{NH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	$5,10 \cdot 10^{10}$	0	0	[29]
230	$\text{NH}_2 + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	$7,20 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
231	$\text{HNO} + \text{NH}_2 = \text{NO} + \text{NH}_3$	$2,00 \cdot 10^{10}$	0	-1000	[24]
232	$\text{HNO}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{NO}_2$	$1,20 \cdot 10^{10}$	0	-5961	[32]
233	$\text{HCN} = \text{HNC}$	$2,06 \cdot 10^{14}$	-1,11	-43710	[3]
234	$\text{HNC} + \text{O} = \text{NH} + \text{CO}$	$2,89 \cdot 10^9$	0	0	[3]
235	$\text{HNC} + \text{O} = \text{H} + \text{NCO}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$	3,08	224	[3]
236	$\text{HNC} + \text{OH} = \text{HNCO} + \text{H}$	$2,80 \cdot 10^{10}$	0	-3700	[3]
237	$\text{HNC} + \text{OH} = \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	$1,50 \cdot 10^9$	0	-7680	[3]
238	$\text{HNC} + \text{NO}_2 = \text{HNCO} + \text{NO}$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-32000	[3]
239	$\text{HNC} + \text{CN} = \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[3]
240	$\text{CN} + \text{N}_2\text{O} = \text{NCN} + \text{NO}$	3,85	2,60	-3696	[26]
241	$\text{NCN} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{NCO}$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	0	[3]
242	$\text{NCN} + \text{O} = \text{CN} + \text{NO}$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	0	[3]
243	$\text{NCN} + \text{H} = \text{HCN} + \text{N}$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	0	[3]
244	$\text{NCN} + \text{OH} = \text{HCN} + \text{NO}$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[3]
*245	$\text{C}_2\text{N}_2 + \text{N} = \text{CN} + \text{NCN}$	$4,57 \cdot 10^9$	0	-8880	[46]
246	$\text{NCO} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{CO}_2$	$2,00 \cdot 10^9$	0	-20000	[24]
247	$\text{NCO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{HCO}$	$5,00 \cdot 10^9$	0	-15000	[24]
248	$\text{NCO} + \text{CN} = \text{NCN} + \text{CO}$	$1,81 \cdot 10^{10}$	0	0	[26]
249	$\text{HOCN} + \text{O} = \text{NCO} + \text{OH}$	$1,50 \cdot 10$	2,64	-4000	[25]
250	$\text{HNCO} + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{CO}_2$	$1,00 \cdot 10^9$	0	-35000	[25]
251	$\text{HNCO} + \text{O} = \text{HNO} + \text{CO}$	$1,58 \cdot 10^5$	1,57	-44300	[50]
252	$\text{HNCO} + \text{HO}_2 = \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3,00 \cdot 10^8$	0	-29000	[24]
253	$\text{H}_2\text{CN} + \text{N}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CNO} + \text{N}_2$	$1,00 \cdot 10^8$	0	-3000	[3]
254	$\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{NO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$1,00 \cdot 10^8$	0	-2000	[3]
255	$\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^8$	0	-2000	[3]
256	$\text{RDX} + \text{OH} = \text{H}_2\text{CNNO}_2 +$ $+ \text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{HCN} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{10}$	0	-5000	[4]
*257	$\text{RDX} + \text{M} = \text{H}_2\text{CNNO}_2 +$ $+ \text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{M}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0	-59400	—
258	$\text{NH}_3 + \text{M} = \text{NH}_2 + \text{H} + \text{M}$	$2,20 \cdot 10^{13}$	0	-93470	[31]
259	$\text{NH}_3 + \text{HO}_2 = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$3,00 \cdot 10^8$	0	-22000	[31]

Таблица 2 (окончание)

Номер реакции	Реакция	$A_j$	$n_j$	$-E_j$	Источник
260	$N_2H + O = N_2O + H$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0	0	[31]
261	$N_2H + NH = N_2 + NH_2$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[31]
262	$N_2H + NH_2 = N_2 + NH_3$	$5,00 \cdot 10^{10}$	0	0	[31]
*263	$RDX + M = 3CH_2O + 3N_2O + M$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0	-36000	[4]
	( $A_*$ , $n_*$ , $E_*$ )-параметры	$1,27 \cdot 10^2$	0	17000	—

Примечания. 1. Константа скорости  $j$ -й стадии в прямом направлении имеет вид  $K_j = A_j T^{n_j} \exp(-E_j/RT)$ , где размерность  $A_j$  — (л/моль) $^{N_j-1} \cdot c^{-1}$ ,  $E_j$  — кал/моль,  $N_j$  — порядок реакции. Константы обратных стадий рассчитываются по  $K_j$  и константе равновесия.

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

3. Эффективность партнеров по соударению равна [3]: <sup>a</sup>  $H_2/2,5/H_2O/12/CO/1,9/CO_2/3,8$ , <sup>b</sup>  $H_2/1,89/H_2O/12/CO/1,9/CO_2/3,8$ , <sup>c</sup>  $N_2/1,5/CO_2/10$ , <sup>d</sup>  $H_2O/5$ , <sup>e</sup>  $H_2O/7,5/NO/2/HCN/3/CO/2/CO_2/3$ , <sup>f</sup>  $N_2/1,5$  и единице в остальных случаях.

47. $HNCO + H = NH_2 + CO$ ; $K_f = 1,1 \cdot 10^{11} e^{-12717/RT}$ [57], $K_f = 2 \cdot 10^{10} e^{-3000/RT}$ [58].	108. $HCO + NO_2 = CO + HNO_2$ ; $K_f = 1,5 \cdot 10^{10} e^{430/RT}$ [24].
48. $NH + O_2 = HNO + O$ ; $K_f = 10^{10} e^{-11922/RT}$ , оценка [26].	110. $CO + NO_2 = CO_2 + NO$ ; $K_f = 1,26 \cdot 10^{11} e^{-27600/RT}$ [24].
62. $N_2H + M = N_2 + H + M$ ; $K_f = 2 \cdot 10^{11} e^{-20000/RT}$ , оценка [36], $K_f = 10^{11} e^{-3000/RT}$ , оценка [57].	112. $CN + N_2O = NCO + N_2$ ; $K_f = 10^{10}$ , оценка [4, 24].
64. $N_2H + H = N_2 + H_2$ ; $K_f = 4 \cdot 10^{10} e^{-2980/RT}$ , оценка [36].	122. $NH_2 + O_2 = HNO + OH$ ; $K_f = 2 \cdot 10^9 e^{-14900/RT}$ [36], $K_f = 4,5 \cdot 10^9 e^{-25000/RT}$ [49].
66. $HNO + OH = NO + H_2O$ ; $K_f = 3,6 \cdot 10^{10}$ [49].	129. $NH_3 + H = NH_2 + H_2$ ; $K_f = 6,99 \cdot 10^3 T^{2,39} e^{-10170/RT}$ [4].
91. $N_2O + OH = N_2 + HO_2$ ; $K_f = 6,3 \cdot 10^8 e^{-9935/RT}$ , низкотемпературные данные [36], $K_f = 2 \cdot 10^9 e^{-40000/RT}$ [59], $K_f = 2 \cdot 10^9 e^{-10000/RT}$ [49].	133. $CH_2O + M = HCO + H + M$ ; $K_f \leq 1,62 \cdot 10^{33} T^{-5,54} e^{-96687/RT}$ , $T \approx 1700 \div 3200$ K, $M = Ar$ [55], $K_f = 1,4 \cdot 10^{14} e^{-76372/RT}$ [60], $K_f = 1,63 \cdot 10^{30} T^{-4,1} e^{-92550/RT}$ [3].
100. $HNO + O_2 = NO + HO_2$ ; $K_b = 2 \cdot 10^8 e^{-1987/RT}$ , ограниченные данные [36], $K_f = 10^{10} e^{-25000/RT}$ , оценка [49].	135. $RDX + M = RDXR + NO_2 + M$ .

Константа скорости обратной стадии 100, рассчитанная через константу скорости прямой стадии  $K_f$  и константу равновесия, равна  $K_b = 8,57 \cdot 10^8 T^{0,102} e^{-24600/RT}$ .

Для принятой константы скорости прямой стадии 135 в рассматриваемом диапазоне давлений и температур это реакция первого порядка. Значение константы при низком давлении равно  $K_f(0) = 1,53 \cdot 10^{14} e^{-28000/RT}$ . Константа скорости обратной стадии, рассчитанная через  $K_f(0)$  и константу равновесия, равна  $K_b(0) = 0,58 T^{2,5} e^{19600/RT}$ . Энергия активации обратной стадии большая, отрицательная.

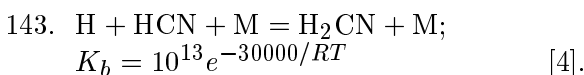


Константа равновесия  $K_{eq} = 2,73e^{-20000/RT}$ . Она получена с использованием известных термодинамических данных. Согласно им энтальпия образования равна  $\Delta H_{f298}^0 = 83,79$  (103,79) ккал/моль, а энтропия —  $S_{298} = 101,97$  (103,97) кал/(моль·К) для RDXR (RDXRO). Расчет через  $K_f$  и константу равновесия дает

$$K_b = 3,65 \cdot 10^{15} e^{-3000/RT},$$

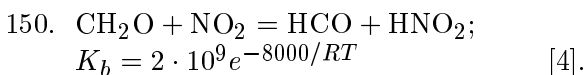
( $A_*$ ,  $n_*$ ,  $E_*$ )-параметры 130, 0, 5000

(см. примечание 2 к табл. 2). Величина  $K_b$  представляется завышенной. Поэтому в расчетах предэкспонент стадии 136 варьировался в пределах  $10^{13} \leq A_{136} \leq 10^{16}$ .

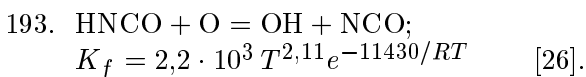
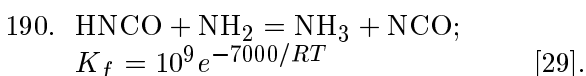


В [32] рекомендованы значения  $K_\infty = 3,3 \cdot 10^{10} e^{-4836/RT}$ ,  $K_0(\text{N}_2) = 1,58 \cdot 10^{18} \times T^{-2,73} e^{-7660/RT}$ . Фактор неопределенности равен 10 при  $T > 1200$  К. Отмечается, что измерения константы скорости отсутствуют.

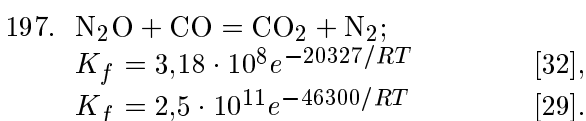
144, 145, 146, 164, 167, 168 стадии. В табл. 2 значения констант скоростей для этих стадий в десять раз меньше соответствующих из [4].



При  $T = 1000$  К константа скорости [4] примерно в 5,8 раз больше принятой в табл. 2.



Константа скорости обратной стадии 193, рассчитанная через константу скорости прямой стадии  $K_f$  и константу равновесия, равна  $K_b = 9,8 \cdot 10^{-9} T^{4,85} e^{11400/RT}$ . Энергия активации обратной стадии большая, отрицательная.

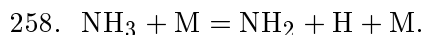


Энергия активации имеет большой разброс.



Отбор ведущих стадий проводился в двух вариантах: предполагалось, что реакция 233 про-

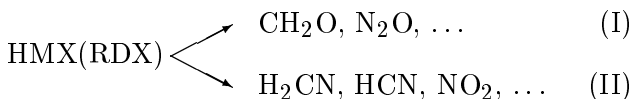
текает по первому или второму порядку.



Используются высокотемпературные данные ( $T \approx 2000 \div 3000$  К). Константа скорости обратной стадии, рассчитанная через константу скорости прямой стадии  $K_f$  и константу равновесия, равна  $K_b = 2,15 \cdot 10^7 T^{0,43} e^{15700/RT}$ . Энергия активации обратной стадии большая, отрицательная.

Отметим, что все использованные в расчетах константы скоростей обратных стадий получены через константы скорости прямых стадий и константы равновесия. В интервале  $600 \leq T \leq 3000$  К константы равновесия аппроксимированы выражениями вида  $AT^n e^{-C/RT}$  с относительной погрешностью  $< 4\%$ . Поэтому для реакций 35, 135, 193, 258 с большой отрицательной энергией активации констант скоростей обратных стадий необходимо уточнение как термодинамических данных, используемых при расчете констант равновесия, так и констант скоростей прямых стадий.

При термическом разложении жидкой фазы и пара нитраминол при  $p > 1$  атм важную роль играют каналы I и II:



Согласно экспериментальным данным [61] при низких температурах и низких скоростях нагрева главными продуктами разложения являются  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ . При высокоскоростном нагреве или в условиях горения важную роль играет канал II, ведущий к образованию  $\text{H}_2\text{CN}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NO}_2$  [62, 63]. В работе [64] также показано, что при низких температурах ведущим является канал I, при высоких — канал II.

Каналу I в [4] и [3] соответствуют стадии 142, 169, 263 и 142, 169, 254, 255 в табл. 2. Точных количественных оценок констант скоростей этих стадий нет. Вследствие экзотермичности указанные стадии являются источниками тепловыделения. Следует заметить, что включение этих стадий в кинетическую схему с принятыми константами скоростей дает в расчетах в условиях горения значительный выход  $\text{CH}_2\text{O}$ , в то время как в экспериментах [7, 11] обнаружены лишь незначительные количества  $\text{CH}_2\text{O}$ . Брутто-стадия 263 включена в кинетическую схему [4] как дополнительный источник

тепловыделения. В данной работе она учитывается лишь в некоторых расчетах при отборе ведущих стадий и компонентов. Ее влияние на результаты расчетов рассмотрено ниже.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАМЕНИ ГЕКСОГЕНА

### Формулировка задачи и исходные данные для расчетов

Анализ химических процессов проводился на основе численного решения системы уравнений, описывающих в адиабатической постановке одномерное течение реагирующего газа с учетом вязкости, диффузии, теплопроводности. Система уравнений вместе с методом ее решения приведена в [65]. Энергообмен потока излучения с газовой фазой не учитывался. Для моделирования структуры волны горения в начальном расчетном сечении, соответствующем границе раздела конденсированной и газовой фаз, задавались взятые из эксперимента значения скорости горения и температуры поверхности, а также мольные доли компонентов (табл. 3), характерные для горения гексогена как в режиме самодефлаграции (состав № 2) [4, 5, 15], так и под действием лазерного излучения (состав № 1) [3, 7, 11]. В конечном расчетном сечении ставились условия экстраполяции типа. Моделирование проводилось в диапазоне давлений 0,5 ÷ 90 атм.

В расчетах использовалась неравномерная сетка с переменным шагом, содержащая 148 (горение под излучением) или 68 (самоподдерживающееся горение) узлов. Выборочные тесты с вариацией числа узлов от 40 до 148 показали, что концентрации основных (по массовому вкладу) компонентов и температура в заданном сечении пламени при моделировании самоподдерживающегося горения отличаются не более чем на 0,1 ÷ 0,5 %. При моделировании горения под действием излучения максимальные значения основных по массовому вкладу компонентов различаются при изменении числа узлов сетки с 68 до 148 не более чем на 3 ÷ 6 % и расстояние отхода светящейся зоны от поверхности горения увеличивается на 0,1 мм. С учетом невысокой точности (не лучше 10 %) доступных экспериментальных данных по химической структуре волны горения достигнутая воспроизводимость результатов численных расчетов может быть признана достаточной.

Таблица 3

Значения давления, температуры, массовой скорости горения и мольных долей в начальном расчетном сечении

$p$ , атм	0,5	1	5	20	90
$T$ , К	590 (оценка)	590	630	690	763
$m$ , кг/(м <sup>2</sup> ·с)	0,45	0,83	2,8	8,3	30
Источник	[62]	[6]	[6]	[6]	[6]

Компоненты	Состав № 1	Состав № 2
H <sub>2</sub>	—	0,03445
H <sub>2</sub> O	—	0,1957
N <sub>2</sub>	0,01	0,0522
N <sub>2</sub> O	0,096	0,0626
NO	0,0224	0,1827
NO <sub>2</sub>	0,0645	0,0339
HCN	0,015	0,191
CO	—	0,0522
CO <sub>2</sub>	—	0,0177
HONO	0,02	0,001
CH <sub>2</sub> O	0,11	0,0167
H <sub>2</sub> CN	0,0645	0,001
RDX	0,57	0,157
H <sub>2</sub> CNNO <sub>2</sub>	0,027	0,001

Предварительные расчеты показали, что задание для  $p = 0,5$  и 1 атм массовых скоростей горения  $m = \rho u$  из табл. 3 приводит при использовании состава № 2 к появлению индукционной зоны, несвойственной экспериментальным данным. Вместе с тем в работах [8, 5] расчетная скорость горения при относительно низких давлениях оказалась меньше экспериментальной. Так, согласно [8] при  $p = 0,5$  атм массовая скорость горения примерно в два раза меньше приведенной в табл. 3, а согласно [5] линейная скорость горения при  $p = 1$  атм равна 0,297 мм/с, что приблизительно в 1,5 раза меньше значения из табл. 3. Поэтому при использовании состава № 2 с учетом результатов [5, 8] в наших расчетах были приняты значения  $m = 0,23$  и 0,54 кг/(м<sup>2</sup>·с) соответственно для  $p = 0,5$  и 1 атм. При этом плотность конденсированной фазы принималась равной 1,806 г/см<sup>3</sup>.

При моделировании горения под воздействием излучения использовались данные [7, 11]. В этих работах при  $p = 1$  атм методами планарной лазер-индуцированной флуоресценции и абсорбционной спектроскопии в сочетании с термодинамическими измерениями исследовалась структура пламени гексогена при горении как в режиме самодетонации [7], так и под воздействием излучения  $\text{CO}_2$ -лазера [7, 11]. При горении под воздействием излучения в газовой фазе вдоль оси симметрии образца измерены профили температуры и концентраций  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{CN}$ . Температура поверхности горения лежит в пределах  $600 \div 700$  К [7, 11]. В случае самоподдерживающегося горения вследствие узости зон получены лишь профили температуры и концентраций  $\text{NO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{CN}$ .

Отличительной особенностью структуры волны горения гексогена, как отмечено выше, является изменение стадийности превращений при изменении скорости горения при данном давлении. Этот факт, обнаруженный в опытах [7] по горению гексогена при облучении, использовался в качестве эффективного качественного теста достоверности теоретических расчетов. Сопоставление с экспериментальными данными по профилям температуры и концентраций служило тестом корректности расчетных и экспериментальных данных.

Следует отметить трудности адекватного воспроизведения начальных условий для расчета структуры волны горения в случае горения образцов, облучаемых  $\text{CO}_2$ -лазером. Используемый в экспериментах [7, 11] 150-ваттный  $\text{CO}_2$ -лазер имел колоколообразное распределение плотности энергии по сечению пучка, выражаемое формулой  $q(r) = 337 \exp(-r^2/1,355)$ , где  $r$  измеряется в мм, а  $q(r)$  — в  $\text{кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ . Таким образом, в центре горячей поверхности  $q(0) = 337 \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ , однако на конечной площади образца с характерным радиусом  $r_0 = 1,65$  мм ( $q(r_0) = q(0) \exp(-2)$ ) средняя плотность энергии составляет  $145 \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ . Это значение фигурирует в описании экспериментальных данных [7, 11] наряду с измеренной (по изображениям горящего образца на видеокдрах) «эффективной» скоростью горения, равной  $1,6$  мм/с при данном потоке излучения в условиях атмосферного давления.

Возникает вопрос, какую скорость горения следует использовать для сопоставления с расчетными данными. Очевидно, что скорость оттока газов на оси образца должна быть ближе

к локальной скорости, соответствующей горению под действием реального значения потока излучения, а не «среднего» по поверхности. Согласно экспериментальным данным, полученным авторами [7] в специальных экспериментах с плоским распределением энергии в пучке  $\text{CO}_2$ -лазера, линейная скорость горения гексогена при атмосферном давлении зависит от потока излучения по соотношению

$$u [\text{мм}/\text{с}] = 0,39 + 0,00743 q [\text{кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})].$$

Поток излучения варьировался в этих опытах в пределах  $0 \leq q \leq 120 \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ . Экстраполяция в область значений более  $120 \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$  дает скорость горения в «центре» образца ( $q(0) = 337 \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ), равную  $2,89$  мм/с. Линейная скорость горения, полученная из условия совпадения расчетного и экспериментального [7] концентрационных профилей  $\text{CN}$ , равна  $\approx 2,6$  мм/с, что дает массовую скорость горения  $4,7 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Однако в значительной части расчетов мы использовали значение скорости горения, равное  $2,13$  мм/с ( $3,847 \text{ кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$  при плотности гексогена  $1,806 \text{ г}/\text{см}^3$ ), приведенное в работе [3], с результатами которой сравниваются наши расчетные данные.

Одной из особенностей горения под действием излучения является двумерный характер течения продуктов реакции, обусловленный колоколообразной формой профиля энергии, генерируемой лазером. Согласно экспериментальным данным [7] при горении под действием излучения происходит расширение струйки тока продуктов горения. Как следует из расчетов, это приводит к качественной перестройке потока. Поэтому при моделировании горения под действием излучения нами учитывалось расширение струйки тока путем введения в уравнения движения переменной площади поперечного сечения струйки тока. Закон изменения площади поперечного сечения предоставлен авторами [7, 11].

#### Структура пламени при действии внешнего потока излучения

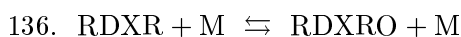
Некоторые особенности протекания реакций горения в пламени гексогена представлены ниже для следующего набора параметров в начальном сечении  $x = 0$ :

$$p = 1 \text{ атм}, \quad \rho u = 3,847 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}), \quad T_s = 650 \text{ К},$$

состав № 1 (см. табл. 3). (1)

Здесь и далее  $x$  — расстояние до начального расчетного сечения. Эти данные в определенной степени соответствуют условиям на поверхности горения при воздействии лазерного излучения [3, 7, 11]. Состав № 1 близок к расчетному из [3]. Массовый расход равен расчетному из [3].

Вследствие неопределенности в кинетических параметрах реакции изомеризации



были рассмотрены два канала разложения RDXR (здесь RDXR и RDXRO — изомеры соответственно с замкнутой и разорванной кольцевой структурой).

Канал А — стадия 136 обратимая (исходная кинетическая схема, табл. 2).

Канал В — из кинетического механизма (см. табл. 2) исключена частица RDXRO путем исключения стадии 136 и замены в стадии 170 RDXRO на RDXR (эквивалентная схема — стадия 136 необратимая,  $A_{136} = 10^{16}$ ).

При разложении RDXR по каналу А максимальное значение мольной доли RDXR в расчетах оказывается высоким ( $0,07 \div 0,089$  при вариации предэкспонента стадии 136 в пределах  $10^{13} \leq A_{136} \leq 10^{16}$ ). Вследствие малых значений константы равновесия стадии 136 при  $T \leq 1000$  К эта стадия играет важную роль в накоплении радикала RDXR, так как уже при малых значениях мольной доли RDXRO происходит ее быстрое торможение и накопление RDXR. Распад радикала приводит к быстрому росту температуры с ростом координаты  $x$ , что не согласуется с экспериментальными данными [7, 11]. На температурном профиле (рис. 1) отсутствует характерная ступень. При разложении по каналу В максимальное значение мольной доли RDXR  $\approx 10^{-4}$ , воспроизводятся все характерные особенности структуры пламени, наблюдаемые экспериментально. В частности, температурный профиль становится трехзонным (рис. 1).

Переход от одной структуры пламени к другой может осуществляться путем вариации констант. Так, при разложении по каналу А значение  $A_{136} = 10^{16}$ , обратная стадия 136 исключена, результат близок к полученному по каналу В. Но при  $A_{136} = 10^{13}$  и исключении обратной стадии происходит накопление RDXR, результат близок к полученному по каналу А. При разложении по каналу В и значении  $A_{170} \leq 5 \cdot 10^{12}$  также происходит накоп-

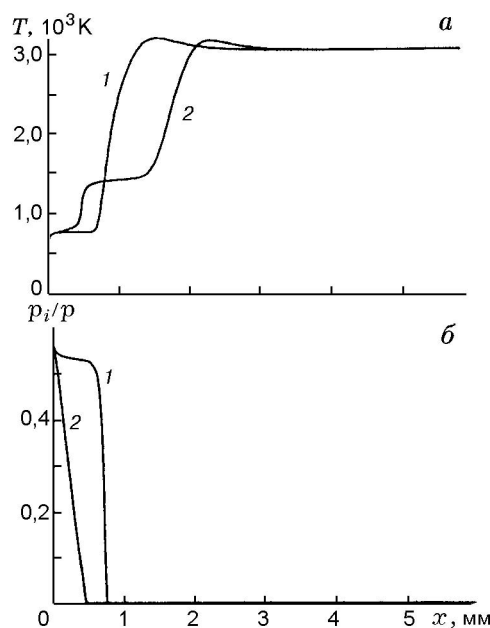


Рис. 1. Профили температуры (а) и мольных долей пара (б) в пламени RDX:

$p = 1$  атм,  $m = 3,847$  кг/(м<sup>2</sup>·с), переменная площадь поперечного сечения струйки тока; 1 — разложение по каналу А,  $A_{136} = 10^{15}$ , 2 — разложение по каналу В

ление RDXR и результат близок к полученному по каналу А. Разложение пара во всех случаях идет при малом росте температуры (см. рис. 1).

Рассмотрим подробнее данные, полученные для канала В. Влияние массовой скорости горения, а также двумерности течения на характер процесса показано на рис. 1, 2. Данные на рис. 2 получены для постоянной площади поперечного сечения струйки тока. Величина массового расхода  $\rho u = 2,8896$  кг/(м<sup>2</sup>·с) соответствует «эффективной» скорости горения [7], равной 1,6 мм/с.

В расчетах наблюдается сильная зависимость характера процесса от массовой скорости горения (см. рис. 2). С ростом  $m$  на температурном профиле появляется «плато», распределение температуры становится двухзонным. Таким образом, возрастание скорости оттока газовых продуктов горения является одной из основных причин образования «плато» на температурном профиле при горении под действием лазерного излучения. При заданной газофазной кинетике с ростом  $m$  происходит расширение зон и уменьшение тепло- и массопотока из пламени к поверхности горения.



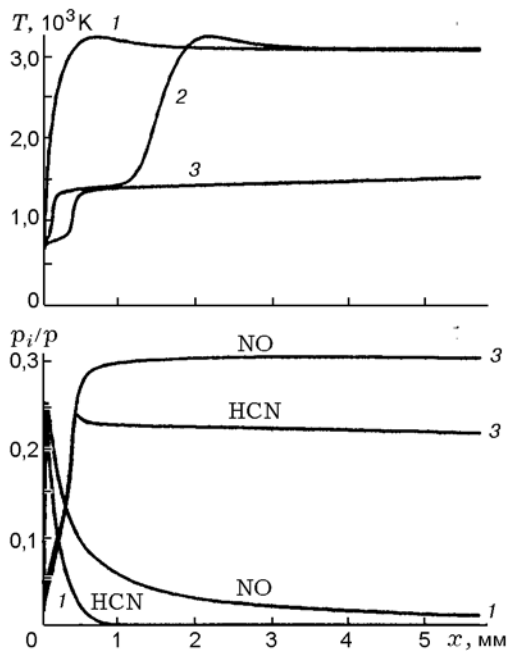


Рис. 2. Влияние массовой скорости горения на характер процесса:

разложение по каналу В,  $p = 1$  атм, постоянная площадь поперечного сечения струйки тока,  $m = 1,4$  (1), 1,6 (2), 2,8896 кг/(м<sup>2</sup>·с) (3)

Поэтому увеличение скорости горения при фиксированном давлении предоставляет новые возможности для изучения механизма горения, поскольку состав продуктов газификации, который в этих условиях легче зарегистрировать, несет информацию в основном о химических превращениях в конденсированной фазе и паре. Обсуждаемый «скоростной» эффект характерен и для других типов окислителей. Так, характерной особенностью горения ADN (динитрида аммония) при  $p = 3 \div 10$  атм [66] является большая массовая скорость горения ( $\approx 17,5 \div 36,2$  кг/(м<sup>2</sup>·с) соответственно). В указанном диапазоне давления экспериментально обнаружено «плато» на температурном профиле.

Как следует из рис. 2, при больших скоростях горения и постоянной площади поперечного сечения реакция HCN с NO протекает с небольшой скоростью в расчетной области. Это не согласуется с экспериментальными данными, приводимыми в [7, 11]. В действительности наблюдаемое расширение струйки тока приводит к уменьшению скорости газового потока и увеличению времени пребывания смеси в расчетной области. Следствием указанно-

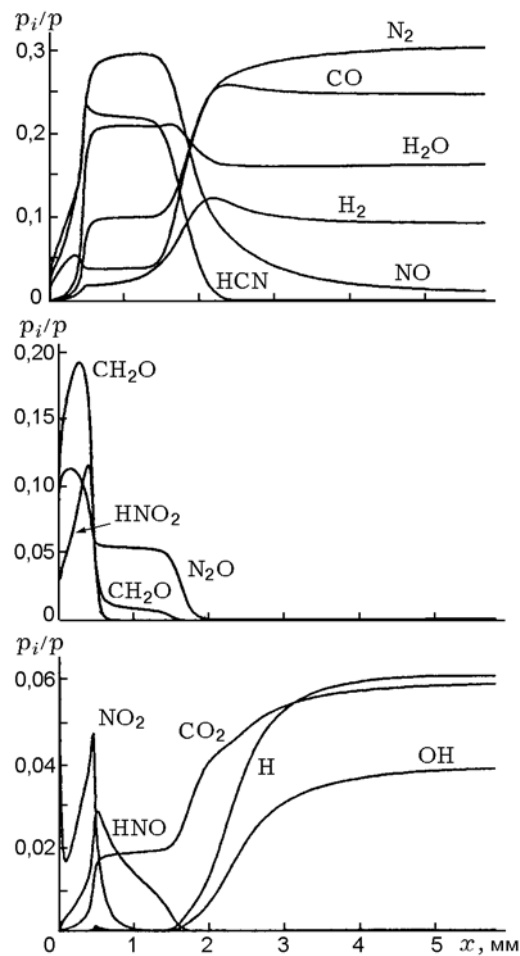


Рис. 3. Распределение мольных долей в пламени RDX:

$p = 1$  атм,  $m = 3,847$  кг/(м<sup>2</sup>·с), разложение по каналу В, переменная площадь поперечного сечения струйки тока

го эффекта является интенсивное протекание реакции HCN с NO (рис. 1, 3). Таким образом, характер протекания реакции в сильной степени зависит как от массового расхода, так и от формы струйки тока.

Заметим, что при постоянной площади поперечного сечения струйки тока реакция по каналу А протекает интенсивнее, чем по каналу В (рис. 4). Однозонная по температуре структура пламени образуется при больших скоростях горения.

**Результаты сопоставления расчетных данных,** полученных с учетом расширения струйки тока (рис. 1, 3, 5), с экспериментальными (рис. 6) обсуждаются ниже. Как следует из расчетов (рис. 1, 2, 5, 7), при фиксированных граничных значениях мольных долей положение реакцион-

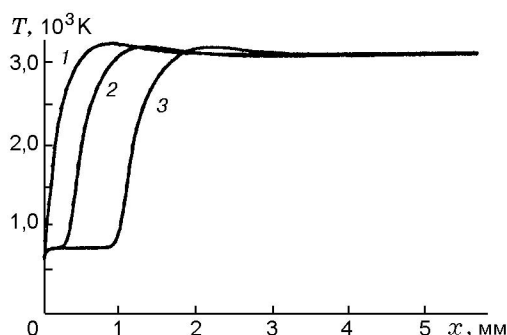


Рис. 4. Влияние массовой скорости горения на характер процесса:

разложение по каналу А, постоянная площадь поперечного сечения струйки тока,  $p = 1$  атм,  $m = 1,9$  (1), 2,1 (2), 2,4  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  (3)

ных зон определяется тремя основными факторами: скоростью горения, степенью расширения струйки тока, константами скоростей. Поэтому из сопоставления расчетного и экспериментального профилей концентраций компонентов невозможно сделать однозначный вывод о величине скорости горения. Величина массовой скорости горения оказывает влияние главным образом на ширину реакционных зон. Так, при  $m = 2,8896 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  светящаяся зона сдвигается на 0,6 мм ближе к поверхности горения по сравнению с  $m = 3,847 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , реакционные зоны значительно заужены по сравнению с экспериментальными. Сдвиг расчетных концентрационных профилей радикалов OH, NH, CN относительно экспериментальных обусловлен сдвигом светящейся зоны. Максимальные расчетные значения мольных долей OH, NH, CN ( $\approx 0,039$ ;  $2,6 \cdot 10^{-4}$ ;  $6,8 \cdot 10^{-4}$ ) близки к значениям, полученным при  $m = 3,847$ . Результаты, приведенные на рис. 1, 3 и на рис. 5 (соответственно при  $m = 3,847$  и 4,7), различаются в основном шириной индукционных зон. Значение  $m = 4,7$  обеспечивает более полное совпадение расчетных и экспериментальных реакционных зон.

Заметное влияние на положение реакционных зон оказывают константы скоростей стадий 143 и 253 (см. рис. 7). Так, при  $A_{253} = 3 \cdot 10^8$  расчетный и экспериментальный профили CN хорошо согласуются между собой.

Как следует из расчетов, значительный рост мольной доли CN связан с протеканием реакции HCN с NO. В общем случае в расчетах рост температуры в светящейся зоне пламени обусловлен реакцией HCN с NO, в то вре-

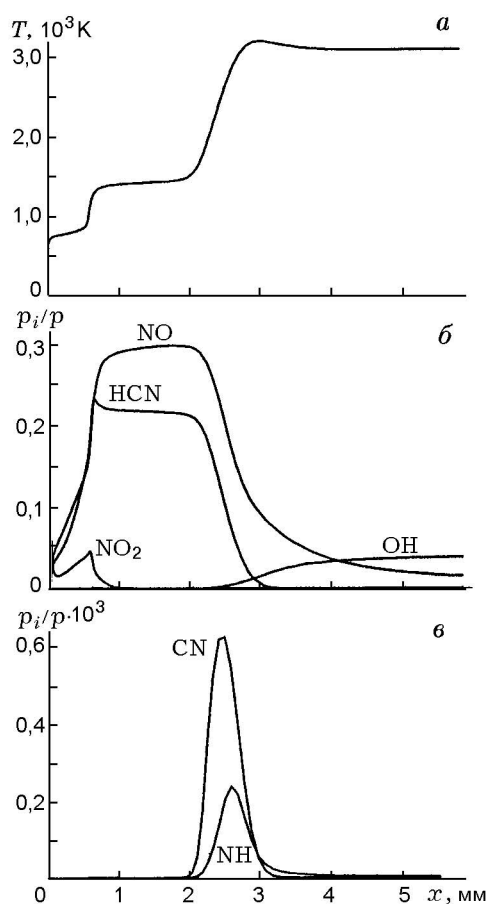


Рис. 5. Распределение температуры (а) и мольных долей (б, в) в пламени RDX:

$p = 1$  атм,  $m = 4,7 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , разложение по каналу В, переменная площадь поперечного сечения струйки тока

мя как в эксперименте [7, 11] (см. рис. 6) зона разложения NO сдвинута влево относительно зоны значительного роста температуры. Вместе с тем часть результатов свидетельствует о достаточно близком совпадении расчетных (см. рис. 5) и экспериментальных (см. рис. 6) данных. В частности, расчетные и экспериментальные температурные профили, а также профили концентраций OH, NH и CN хорошо согласуются между собой. Максимальные расчетные значения мольных долей OH, NH, CN, равные соответственно  $0,0384$ ;  $2,49 \cdot 10^{-4}$ ;  $6,5 \cdot 10^{-4}$  (см. рис. 5), лежат в пределах разброса максимальных экспериментальных значений [7, 11] —  $0,033 \div 0,055$ ;  $10^{-4} \div 4,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $6,6 \cdot 10^{-4}$  соответственно.

Значительные различия между расчетными и экспериментальными данными наблюда-

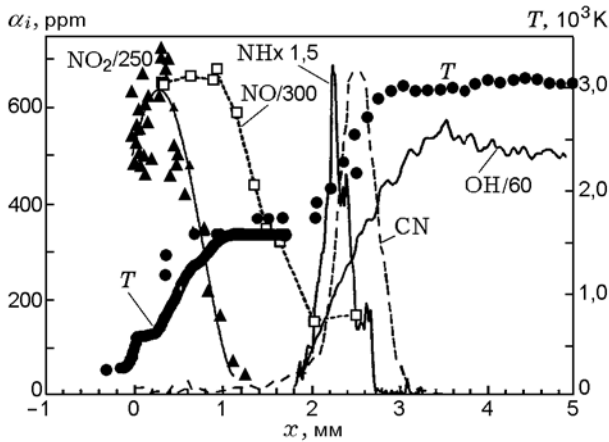


Рис. 6. Распределение температуры и концентраций компонентов в пламени RDX при воздействии лазерного излучения:

$p = 1$  атм, данные экспериментов [7]

ются для компонентов  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ . Их расчетные профили приведены на рис. 3, 5. Погрешности экспериментальных данных для указанных компонентов неизвестны. Согласно экспериментальным данным, приведенным на рис. 6, мольная доля  $\text{NO}_2$ , равная  $\approx 0,12$  на поверхности горения, имеет локальный максимум  $\approx 0,17$  на расстоянии  $\approx 0,35$  мм и падает до  $0,01$  на расстоянии  $1,2$  мм. На расстоянии  $0,3 \div 1$  мм от поверхности горения мольная доля  $\text{NO}$  составляет  $\approx 0,2$ , слабо меняется и падает до  $0,05$  на расстоянии  $2,5$  мм от поверхности горения (см. рис. 6). Согласно оценкам [7, 11] в экспериментах при  $p = 1$  атм мольная доля  $\text{CH}_2\text{O}$  не превышает  $0,01$  при самодетонации [7] и  $0,005$  [11] при разложении RDX в режиме пиролиза при вариации потока излучения от  $12$  до  $50$  кал/(см<sup>2</sup>·с). Мольная доля  $\text{HONO}$  при самодетонации меньше  $0,01$  [7]; данные по мольной доле  $\text{HONO}$  при горении под воздействием излучения отсутствуют.

Расчеты показывают, что производство  $\text{HONO}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  во всех случаях значительно. Так, для условий из табл. 3 производство  $\text{HONO}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  составляет соответственно  $0,06 \div 0,11$  и  $0,22 \div 0,26$  для состава № 1 и  $0,07 \div 0,16$  и  $0,046 \div 0,086$  для состава № 2. Однако скорость увеличения мольных долей  $\text{HONO}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  зависит от характера процесса. Так, при граничных условиях (1), вследствие низких значений температуры, у поверхности горения мольные доли  $\text{HONO}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  значительно нарастают (см. рис. 3). Для однозон-

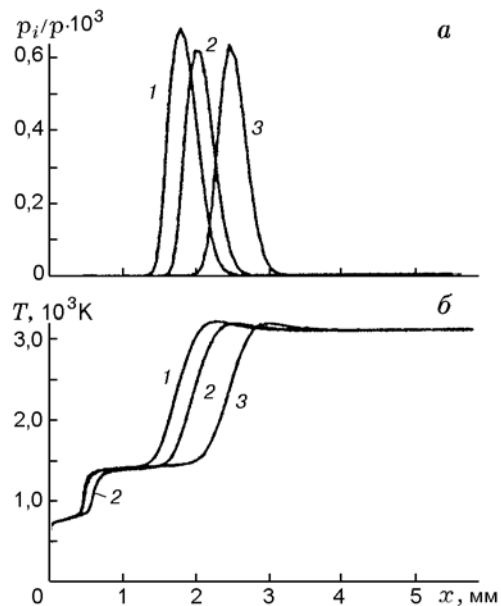


Рис. 7. Распределение мольных долей  $\text{CN}$  (а) и температуры (б) в зависимости от констант скоростей:

разложение по каналу В,  $p = 1$  атм,  $m = 3,847$  кг/(м<sup>2</sup>·с), переменная площадь поперечного сечения струйки тока, 1 — константы из табл. 2, 2 —  $A_{143} = 5 \cdot 10^{13}$ , 3 —  $A_{253} = 3 \cdot 10^8$

ной по температуре структуры пламени, характерной для режима самодетонации (условия из табл. 3), вследствие больших значений температуры, у поверхности горения происходит быстрый распад  $\text{HONO}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ . Поэтому, хотя производство  $\text{HONO}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  значительно, рост мольных долей  $\text{HONO}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  для условий из табл. 3 мал. Так для состава № 1 мольные доли  $\text{HONO}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  монотонно падают, для состава № 2 максимальное значение мольной доли  $\text{HONO}$  составляет  $0,009 \div 0,018$ , а мольная доля  $\text{CH}_2\text{O}$  монотонно падает.

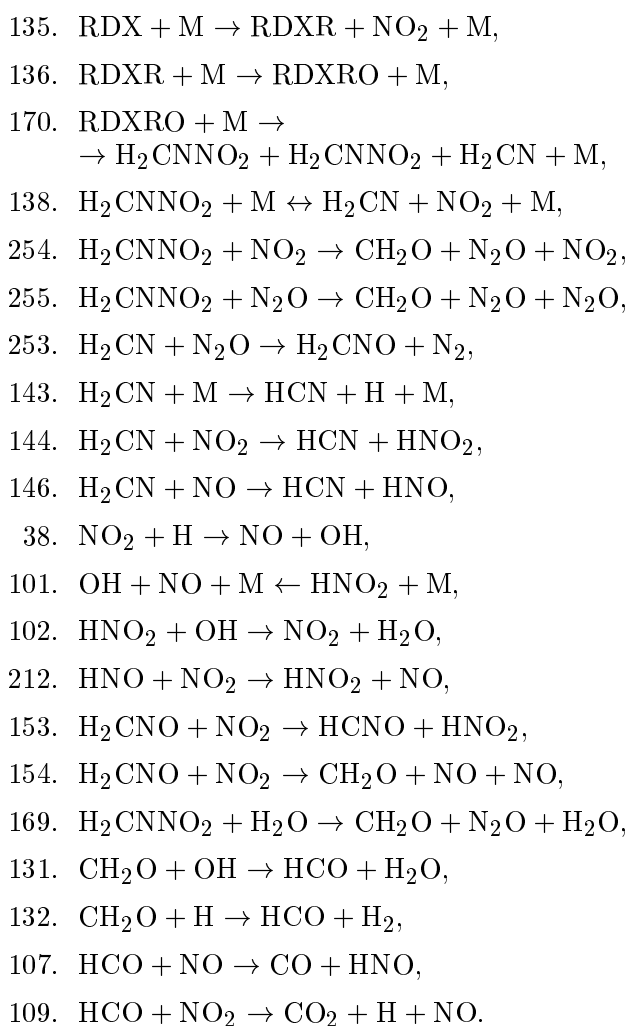
Методологические трудности экспериментального количественного определения  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{CN}$ , а также возможные источники ошибок измерений обсуждались в [7, 11]. В этих работах температурный профиль в темной зоне был получен путем обработки данных по поглощению  $\text{NO}$  в ультрафиолетовой части спектра, а в светящейся зоне найден на основе данных по вращательной температуре  $\text{OH}$ , определенных по методу планарной инфракрасной спектроскопии. Поэтому погрешности, связанные с определением  $\text{NO}$  и  $\text{OH}$ , являются источниками ошибок в определении температуры. В силу двумерного харак-

тера течения возможны ошибки измерения как скорости горения, так и формы струйки тока. Это вместе с несовершенством расчетной модели также может быть причиной расхождения между расчетными и экспериментальными данными.

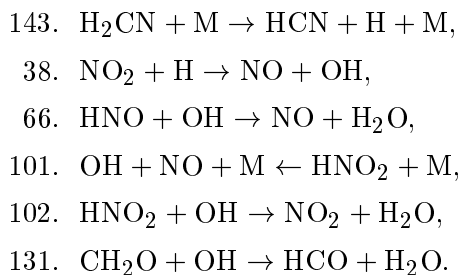
Структура пламени при горении RDX под действием излучения,  $p = 1$  атм, полученная с учетом расширения струйки тока, представлена на рис. 1, 3. Она включает в себя несколько характерных зон. Роль отдельных стадий и компонентов в протекании химического процесса в этих зонах обсуждается ниже.

**Зона разложения пара RDX.** Разложение пара и образование HCN с NO в прилегающей к поверхности зоне  $0 \div 0,47$  мм (см. рис. 1, 3) происходят с участием частиц H, OH, HNO, NO, NO<sub>2</sub>, HCN, HCO, HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CN, RDX, H<sub>2</sub>CNNO<sub>2</sub>, RDXRO, RDXR, H<sub>2</sub>CNO.

Основные каналы превращения RDX, HCN и NO следующие:

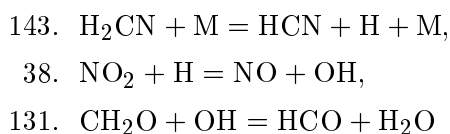


Важную роль в протекании реакции в зоне распада пара RDX играют радикалы H и OH, формируемые в основном по следующим каналам:



Атом H генерируется в основном стадией 143. Уменьшение константы скорости этой стадии в десять раз приводит к уширению зоны распада пара до 0,726 мм. В этом случае основными стадиями образования H являются реакции 2, 8, 65, 143, 236. HONO генерируется в стадиях 144 и 212. Мольная доля HONO достигает 0,192. При исключении стадии 143 пар разлагается на расстоянии  $\approx 0,762$  мм от поверхности горения, результат близок к предыдущему.

Увеличение константы скорости стадии 143 в десять раз приводит к большей генерации атома H на начальной стадии реакции, ведущей к более быстрому расходованию CH<sub>2</sub>O по каналу:



При этом ширина зоны распада пара сокращается до 0,054 мм.

Исключение стадий 144, 146 слабо влияет на ход реакции. В основном это ведет к сокращению до  $\approx 0,4$  мм зоны распада пара. Значительная доля H расходуется в стадии 38. При ее исключении пар разлагается на расстоянии  $\approx 0,78$  мм от поверхности горения. HONO образуется в основном в стадиях 144, 212, мольная доля HONO достигает 0,185.

Существенна роль формальдегида в процессе распада пара. CH<sub>2</sub>O образуется в основном в стадиях 154, 254, 255, расходуется в стадиях 131 и 132. Исключение основной, 131-й стадии дает ширину зоны распада пара  $\approx 0,68$  мм. Полное исключение стадий с участием CH<sub>2</sub>O приводит к расширению зоны распада пара до 1,43 мм. В этом случае HCN образуется в основном за счет стадий 143, 144, 146, а NO — в основном за счет стадии 38.

Роль азотистой кислоты HONO не столь очевидна. Она образуется в основном в стадиях 144 и 212, расходуется в 101-й и 102-й. Полное исключение HONO из кинетической схемы слабо влияет на распределение температуры, но максимальное значение мольной доли HONO падает с 0,1157 до 0,02. Однако и в этом случае, в отличие от экспериментальных данных [11], мольная доля NO<sub>2</sub> мала ( $\approx 0,0603$ ) в точке локального максимума NO<sub>2</sub>.

Пар RDX расходуется в основном стадией 135. Исключение стадий 137 и 256 мало влияет на результаты расчета. Однако исключение стадий 135 приводит к перераспределению каналов протекания реакции. В этом случае пар расходуется в стадиях 137 и 256, зона распада пара  $\approx 1,2$  мм, а основными каналами образования HONO являются стадии 137 и 144. Максимальное значение мольной доли HONO составляет  $\approx 0,0499$ . На температурном профиле отсутствует характерная для канала В ступень.

Важную роль в процессе разложения пара играет компонент H<sub>2</sub>CNNO<sub>2</sub>, который образуется в основном в стадиях 170 и расходуется в стадиях 138 и 255. Исключение основной, 138-й стадии значительно уменьшает выход NO и HCN: максимальные значения  $\alpha_{\text{NO}}$  и  $\alpha_{\text{HCN}}$  не превышают 0,14 и 0,122 соответственно ( $\alpha_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента). Максимальные значения  $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} \approx 0,175$ ,  $\alpha_{\text{CH}_2\text{O}} \approx 0,2$ . H<sub>2</sub>CNNO<sub>2</sub> расходуется в основном в стадиях 142, 169 и 255. Вследствие больших значений  $\alpha_{\text{N}_2\text{O}}$  и  $\alpha_{\text{CH}_2\text{O}}$  и роста температуры, обусловленного разложением N<sub>2</sub>O и CH<sub>2</sub>O, зона реакции сильно сужается. Пар RDX разлагается на расстоянии  $\approx 0,35$  мм от начального сечения. Зона основного повышения температуры ( $0,35 \leq x \leq 0,6$  мм) совпадает с зоной разложения N<sub>2</sub>O и CH<sub>2</sub>O. На температурном профиле отсутствует характерная для канала В ступень.

Сильное влияние на характер протекания реакции горения оказывают стадии с участием H<sub>2</sub>CNO. При исключении стадии 145 пар разлагается на расстоянии  $x = 0,381$  мм, интенсивное протекание реакции HCN с NO начинается при  $x \geq 1,2$  мм. При исключении стадии 253 максимальное значение мольных долей NO, HCN, N<sub>2</sub>O и CH<sub>2</sub>O равны соответственно 0,26, 0,256, 0,188 и 0,192. Вследствие больших значений мольной доли N<sub>2</sub>O интенсивное протекание реакции HCN с NO начи-

нается при  $x \geq 0,87$  мм. При увеличении константы скорости стадии 253 уменьшается выход N<sub>2</sub>O, что приводит к сдвигу светящейся зоны от поверхности горения (см. рис. 7). При полном исключении стадий с участием H<sub>2</sub>CNO интенсивное протекание реакции HCN с NO начинается при  $x \geq 0,7$  мм. Максимальные значения мольных долей NO, HCN, N<sub>2</sub>O и CH<sub>2</sub>O равны 0,264, 0,268, 0,183 и 0,179.

В интервале  $0,47 \div 0,6$  мм рост мольных долей H<sub>2</sub>O, NO, HCN, CO, CO<sub>2</sub> и температуры связан с полным разложением HONO, H<sub>2</sub>CN и частичным разложением N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O.

На расстоянии  $0,6 \div 1,47$  мм расположена индукционная зона, характеризуемая слабым протеканием реакции.

**Светящаяся зона.** Реакция HCN с NO протекает главным образом в светящейся зоне пламени ( $x \geq 1,47$  мм). Незначительные количества HCN образуются в стадиях

31.  $\text{CN} + \text{HCN} \leftrightarrow \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}$ ,
127.  $\text{HCNO} + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}$ ,
191.  $\text{HNCO} + \text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{NCO}$ ,
243.  $\text{NCN} + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ .

Расходуется HCN в основном по стадиям

21.  $\text{HCN} + \text{OH} \rightarrow \text{HOCN} + \text{H}$ ,
24.  $\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{NCO} + \text{H}$ ,
25.  $\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{NH} + \text{CO}$ ,
27.  $\text{CN} + \text{H}_2 \leftarrow \text{HCN} + \text{H}$ ,
233.  $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ .

Значительная часть HCN расходуется по каналу 233, что приводит к большому производству HNC. Последний расходуется стадией

236.  $\text{HNC} + \text{OH} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}$ ,

образуя HNCO, который частично генерируется также стадией

23.  $\text{HOCN} + \text{H} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}$ .

Расход HNCO происходит по стадиям

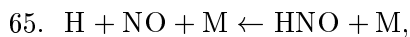
47.  $\text{HNCO} + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{CO}$ ,
186.  $\text{HNCO} + \text{M} \rightarrow \text{NH} + \text{CO} + \text{M}$ .

При этом преобладает стадия 47, являющаяся основным источником NH<sub>2</sub>.

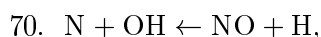
Исключение стадии 233 или 47 приводит к протеканию суммарной реакции по другим каналам, при этом структура пламени слабо меняется. При исключении стадии 233 интенсивное протекание реакции HCN с NO происходит

при  $x \geq 1,8$  мм. HCN расходуется в основном по каналам 21, 24, 27.

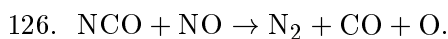
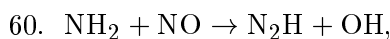
Незначительные количества NO образуются в основном в стадиях



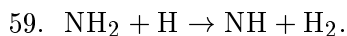
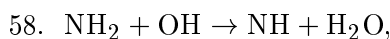
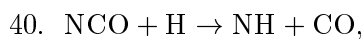
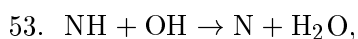
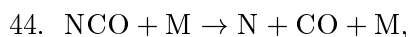
Расход NO осуществляется в основном по стадиям



и в меньшей степени по стадиям



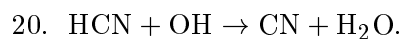
Важную роль в расходовании NO играют частицы N, NH<sub>2</sub>, NH. Дополнительно к рассмотренным стадиям эти частицы образуются в реакциях



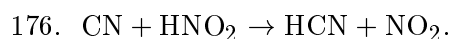
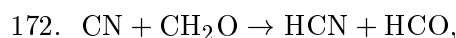
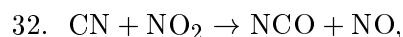
Как следует из расчетов, положение светящейся зоны в значительной степени определяется значением мольной доли и скоростью разложения N<sub>2</sub>O. Важную роль в разложении N<sub>2</sub>O в светящейся зоне играют стадии 51, 89, 260, являющиеся источником радикалов OH и O. При исключении указанных стадий зона распада пара RDX остается прежней, но интенсивное протекание реакции HCN с NO начинается при  $x \approx 2,03$  мм.

Информация о распределении радикала CN в пламени может быть достаточно надежно получена экспериментально при спектроскопическом исследовании. Это позволяет уточнить

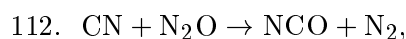
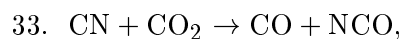
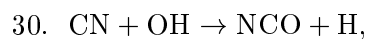
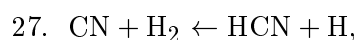
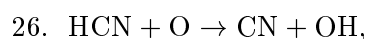
константы скоростей ведущих стадий с участием CN. Применительно к рассматриваемому случаю в первой зоне пламени ( $0 \leq x \leq 0,47$  мм) образуется лишь незначительное количество CN. Основным источником CN является реакция



Расходуется CN в реакциях



В светящейся зоне пламени ( $x \geq 1,47$  мм) происходит основная генерация радикала CN. Он образуется преимущественно в реакциях



При этом основным каналом образования CN является стадия 27, основные каналы расходования — стадии 30 и 115. При исключении стадии 27 зона распада пара RDX остается прежней, CN образуется главным образом по каналам 20, 26. Максимальное значение  $\alpha_{\text{CN}}$  снижается с  $6,8 \cdot 10^{-4}$  до  $5,5 \cdot 10^{-4}$ . При исключении стадий 20, 26 толщина зоны реакции меняется слабо, максимальное значение  $\alpha_{\text{CN}} \approx 6,58 \cdot 10^{-4}$ . При исключении стадий 30, 115 максимальное значение  $\alpha_{\text{CN}} \approx 7,09 \cdot 10^{-4}$ , температурный профиль в светящейся зоне сдвигается вправо на 0,1 мм.

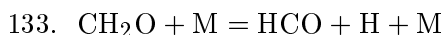
Расчеты структуры пламени при самоподдерживающемся горении гексогена при различных давлениях были выполнены с использованием граничных условий из табл. 3. Они послужили основой для последующего отбора ведущих стадий в процессе редуцирования детального химического механизма. Основное отличие от результатов, соответствующих режиму

горения под действием излучения, состоит в образовании однозонного температурного профиля и частичном слиянии реакционных зон.

Зависимость результатов расчета от констант скоростей для граничных условий из табл. 3 и (1) обсуждается ниже.

Вариация констант скоростей стадий 62, 122 и 197 в пределах указанного разброса (см. параграф «Кинетический механизм») слабо влияет на результаты расчета.

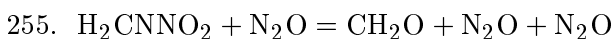
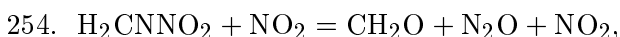
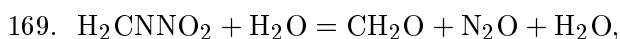
Приведенная в табл. 2 константа скорости реакции 133 в диапазоне  $T = 1000 \div 2000$  К максимальна среди приведенных в параграфе «Кинетический механизм» и приблизительно в 150 раз превышает минимальную [55]. Роль этой реакции возрастает с ростом давления. Для рассматриваемых составов реакция



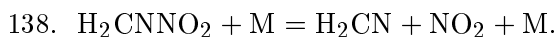
протекает в обратном направлении и в основном влияет на расход HCO. В диапазоне давлений  $0,5 \div 90$  атм результаты расчета, выполненные с использованием максимальной и минимальной констант скоростей, различаются незначительно. Основным каналом расходования формальдегида является реакция



Экзотермические каталитические стадии



влияют на распад пара RDX в начальной стадии. Для граничных условий (1) исключение реакций 169, 254, 255 ведет к расширению зоны распада пара до 1,686 мм. На температурном профиле отсутствует характерная для канала В ступень. При принятой одинаковой каталитической активности частиц  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  относительный вклад реакций зависит от соотношения мольных долей этих частиц. Так, для граничных условий из табл. 3 и состава № 1 основными являются стадии 254, 255, а для состава № 2 — катализируемая водой стадия 169. Однако во всех случаях главным каналом расходования  $\text{H}_2\text{CNNO}_2$  является реакция



В целях исследования влияния кинетического механизма на структуру пламени были проведены расчеты с использованием механизма [3] и граничных условий (1). Ширина зоны распада пара RDX в этом случае не меняется,

но интенсивное протекание реакции HCN с NO начинается при  $x \geq 1,8$  мм, что улучшает совпадение расчетных данных с экспериментальными [7, 11]. В остальном результаты расчета близки к представленным на рис. 1, 3.

Учет брутто-стадии 263 дает ширину зоны распада пара RDX  $\approx 0,32$  мм, при этом интенсивное протекание реакции HCN с NO начинается при  $x \geq 1,2$  мм. В указанной реакции образуются значительные количества  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . При использовании для стадий 143–146, 164, 167, 168 констант из [4] реакция горения замедляется, пар RDX разлагается на расстоянии  $\approx 0,78$  мм от поверхности горения. На температурном профиле отсутствует характерная для канала В ступень, максимальное значение мольной доли HONO составляет  $\approx 0,264$ . Учет стадии 263 в этом случае дает ширину зоны распада пара RDX  $\approx 0,504$  мм и большие максимальные значения  $\alpha_{\text{N}_2\text{O}} \approx 0,153$ ,  $\alpha_{\text{HNO}_2} \approx 0,23$ ,  $\alpha_{\text{CH}_2\text{O}} \approx 0,203$ . Таким образом, учет стадии 263 с принятой константой скорости приводит, в отличие от экспериментальных данных, либо к узким зонам распада пара RDX, либо к большим значениям мольной доли  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Сравнивая результаты расчетов с использованием механизмов из табл. 2 и из работы [3], можно заметить, что механизм из табл. 2 обеспечивает более интенсивное горение гексогена. В частности, интенсивное взаимодействие HCN с NO при использовании граничных условий (1) начинается для этих двух механизмов при  $x \approx 1,6$  и  $1,8$  мм соответственно. Тепловые потоки в начальном сечении, рассчитанные с использованием данных из табл. 2 и 3, при  $p \geq 5$  атм оказываются на  $1 \div 13$  % больше тепловых потоков, рассчитанных на основе данных из табл. 3 и механизма [3].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с помощью численного метода проведено исследование общих свойств механизма химических реакций в пламени гексогена. Изучено влияние кинетики отдельных стадий на профили температуры и концентраций компонентов. Их сопоставление с экспериментальными данными служит обоснованием для выбора адекватной кинетической схемы. Показано, что при вариации численных значений кинетических параметров реализуется качественное изменение структуры пламени.

Следует отметить, что получению более точной информации о структуре пламени препятствует отсутствие детальных данных по кинетике распада пара нитрамино. В частности, нуждается в экспериментальном обосновании количественное соотношение между каналами I и II разложения пара гексогена. Однако, согласно результатам расчетов при массовых расходах, близких к массовому расходу при самодетлаграции, зона разложения  $\text{CH}_2\text{O}$  узка и сопоставима по ширине с зоной разложения пара гексогена. Это указывает на возможные технические трудности при экспериментальном определении количественного соотношения между каналами I и II.

Мольная доля  $\text{HONO}$  варьируется в расчетах в диапазоне  $0,05 \div 0,24$  в зависимости от значений констант скоростей стадий 135, 137, 143, 144, 212 при задании граничных условий (1). Поэтому было бы полезно иметь экспериментально измеренные мольные доли  $\text{HONO}$  в пламени, что позволит проводить более точные оценки констант скоростей этих стадий.

Необходимо также провести экспериментальное обоснование каналов разложения  $\text{RDX}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ермолин Н. Е., Зарко В. Е. Механизм и кинетика термического разложения циклических нитрамино // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 3. С. 10–31.
2. Ермолин Н. Е., Зарко В. Е. Моделирование горения циклических нитрамино // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 5. С. 3–22.
3. Prasad K., Yetter R. A., and Smooke M. D. An eigenvalue method for computing the burning rates of RDX propellants // AIAA Paper N 96-0880. 1996.
4. Melius C. F. Thermochemical modeling: II. Application to ignition and combustion of energetic materials // Chemistry and Physics of Molecular Processes in Energetic Materials / S. Bulusu (Ed.). Boston: Kluwer, 1990. P. 51–78.
5. Liao Y.-C. and Yang V. Analysis of RDX monopropellant combustion with two-phase sub-surface reactions // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 729–739.
6. Zenin A. HMX and RDX: combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion // Ibid. P. 752–758.
7. Parr T. P., Hanson-Parr D. M. Solid propellant flame structure // Decomposition, Combustion and Detonation of Energetic Materials: Symp. held Nov. 27–30, 1995, Boston, USA / T. B. Brill, T. P. Russell, W. C. Tao, et al. (Eds). Pittsburgh, 1996. P. 207–219.
8. Melius C. F. The gas-phase flame chemistry of nitramine combustion // 25th JANNAF Combustion Meeting. CPIA 498. 1988. V. 2. P. 155–162.
9. Мальцев В. М., Похил П. Ф. Оценка теплового эффекта начальной стадии горения порохов и ВВ // ПМТФ. 1963. № 2. С. 173–174.
10. Yetter R. A., Dryer F. L., Allen M. T., and Gatto J. L. Development of gas-phase reaction mechanisms for nitramine combustion // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 683–697.
11. Hanson-Parr D. and Parr T. RDX flame structure // Twenty-Fifth Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1994. P. 1635–1643.
12. 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.
13. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Фомин В. М. Анализ химических процессов в пламени гексогена // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 4. С. 21–29.
14. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Фомин В. М. Химическая структура и модель пламени гексогена // Структура газофазных пламен: Материалы Междунар. семинара по структуре газофазных пламен. Новосибирск, июль 27–31, 1986. Новосибирск, 1988. Ч. II. С. 267–279.
15. Davidson J. E., Jeppson M. B., and Beckstead M. W. A reduced mechanism for RDX combustion // 33rd JANNAF Combustion Meeting, Monterey, CA, Nov., 1996.
16. 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.
17. Glarborg P., Miller J. A., and Kee R. J. Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactor // Combust. Flame. 1986. V. 65, N 2. P. 177–202.
18. Tsang W., Hampson R. F. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Pt I. Methane and related compounds // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15, N 3. P. 1087–1279.
19. Sausa R. C., Anderson W. R., Dayton D. C., et al. Detailed structure study of a low pressure, stoichiometric  $\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$  flame // Combust. Flame. 1993. V. 94, N 4. P. 407–425.
20. Cobos C. J., Hippler H., and Troe J. High-pressure falloff curves and specific rate constants for the reaction  $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HO} + \text{O}$  // J. Phys. Chem. 1985. V. 89, N 2. P. 342–349.



21. **Slack M. W.** Rate coefficient for  $H + O_2 + M = HO_2 + M$  evaluated from shock tube measurements of induction times // *Combust. Flame*. 1977. V. 28, N 3. P. 241–249.
22. **Sutherland J. W., Patterson P. M., and R. Bruce Klemm.** Rate constants for the reaction  $O(^3P) + H_2O = OH + OH$  over the temperature range 1053 K to 2033 K using two direct techniques // 23th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1990. P. 51–57.
23. **Wooldridge S. T., Hanson R. K., and Bowman C. T.** Simultaneous laser absorption measurements of CN and OH in a shock tube study of  $HCN + OH \rightarrow$  Products // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1995. V. 27. P. 1075–1087.
24. **Miller J. A. and Bowman C. T.** Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // *Progress in Energy and Combust. Sci.* 1989. V. 15. P. 287–338.
25. **Glarborg P., Johnsson J. E., and Kim Dam-Johansen.** Kinetics of homogeneous nitrous oxide decomposition // *Combust. Flame*. 1994. V. 99, N 3. P. 523–532.
26. **Tsang W.** Chemical kinetic data base for propellant combustion. II. Reactions involving CN, NCO, and HNC // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1992. V. 21, N 4. P. 753–791.
27. **Wang N. S., Yang D. L., Lin M. C., and Melius C. F.** Kinetics of CN reactions with  $N_2O$  and  $CO_2$  // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1991. V. 23, N 2. P. 151–160.
28. **Ko T. and Fontijn A.** High temperature photochemistry kinetics study at the reaction hydrogen atom + nitrogen dioxide  $\rightarrow$  hydroxyl + nitric oxide from 296 to 760 K // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 3984.
29. **Mertens J. D., Chang A. Y., Hanson R. K., and Bowman C. T.** A shock tube study of the reactions of NH with  $NO$ ,  $O_2$  and  $O$  // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1991. V. 23, N 2. P. 173–196.
30. **Miller J. A., Melius C. F.** The reactions of imidogen with nitric oxide and molecular oxygen // 24th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1992. P. 719–725.
31. **Glarborg P., Kim Dam-Johansen, Miller J. A., et al.** Modeling the thermal DENOX process in flow reactors surface effects and nitrous oxide formation // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1994. V. 26. P. 421–436.
32. **Tsang W. and Herron J. T.** Chemical kinetic data base for propellant combustion. I. Reactions involving  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HNO$ ,  $HONO$ ,  $HCN$  and  $N_2O$  // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1991. V. 20, N 4. P. 609–663.
33. **Timonen R. S., Ratajczak E., Gutman D., and Wagner A. F.** The addition and dissociation reaction  $H + CO \rightarrow HCO$ . 2. Experimental studies and comparison with theory // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91, N 20. P. 5325–5332.
34. **Timonen R. S., Ratajczak E., and Gutman D.** Kinetics of the reaction between formyl radicals and atomic hydrogen // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91, N 3. P. 692–694.
35. **Timonen R. S., Ratajczak E., and Gutman D.** Kinetics of the reactions of the formyl radical with oxygen, nitrogen dioxide, chlorine and bromine // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92, N 3. P. 651–655.
36. **Химия горения** / Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988.
37. **Allen M. T., Yetter R. A. and Dryer F. L.** The decomposition of nitrous oxide at  $1.5 \leq P \leq 10.5$  atm and  $1103 \leq T \leq 1173$  K // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1995. V. 27, N 9. P. 883–909.
38. **He Y., and Lin M. C.** Effects of nitric oxide on the thermal decomposition of methyl nitrate: Overall kinetics and rate constants for the  $HNO + HNO$  and  $HNO + 2NO$  reactions // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1992. V. 24, N 8. P. 743–760.
39. **Thorne I. R., and Melius C. F.** The structure of hydrogen cyanide-nitrogen dioxide premixed flames // 23th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1990. P. 397–403.
40. **Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., et al.** Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement III // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1989. V. 21. P. 115–150.
41. **EPA-600/2-76-003.** Survey and Evaluation of Kinetic Data on Reactions in Methane / Air Combustion (V. S. Engleman). Washington, DC, 1976.
42. **Toshimi Takagi, Toshiharu Tatsumi and Mitsunobu Ogasawara.** Nitric oxide formation from fuel nitrogen in staged combustion: roles of HCN and  $NH_i$  // *Combust. Flame*. 1979. V. 35. P. 17–25.
43. **Glarborg P., Miller J. A.** Mechanism and modeling of hydrogen cyanide oxidation in a flow reactor // *Combust. Flame*. 1994. V. 99, N 3/4. P. 475–483.
44. **Lindackers D., Burmeister M., and Roth P.** High-temperature kinetics of the reaction  $CN + CO_2$  // *Combust. Flame*. 1990. V. 81. P. 251–259.
45. **Заслонко И. О., Тереза А. М., Кулиш О. Н. и др.** Кинетические аспекты снижения уровня окиси азота в продуктах горения с помощью добавок аммиака ( $De-NO_x$ ) // *Хим. физика*. 1992. Т. 11, № 11. С. 1490–1517.
46. **Roth P., Louge M. Y., and Hanson R. K.** O- and N-atom measurements in high temperature  $C_2N_2 + O$  kinetics // *Combust. Flame*. 1986. V. 64. P. 167–176.
47. **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. 411–638.
48. **Szekely A., Hanson R. K., and Bowman C. T.** Shock tube study of the reaction between hydrogen cyanide and atomic oxygen //

- 20th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1984. P. 647–654.
49. **Miller J. A., Bowman C. T.** Kinetic modeling of the reduction of nitric oxide in combustion products by isocyanic acid // Intern. J. Chem. Kinet. 1991. V. 23. P. 289–313.
50. **He Y., Liu X., Lin M. C., and Melius C. F.** Thermal reaction of HNCO with NO<sub>2</sub> at moderate temperatures // Intern. J. Chem. Kinet. 1993. V. 25. P. 845–863.
51. **Hippler H., Troe J., and Willner J.** Shock wave study of the reaction HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>: confirmation of a rate constant minimum near 700 K // J. Chem. Phys. 1990. V. 93, N 3. P. 1755–1760.
52. **Roth P. and Just Th.** Kinetics of the high temperature, low concentration CH<sub>4</sub> oxidation verified by H and O atom measurements // 20th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1984. P. 807–818.
53. **Harrison J. A., Whyte A. R., and Phillips L. F.** Kinetics of reactions of NH with NO and NO<sub>2</sub> // Chem. Phys. Letters. 1986. V. 129, N 4. P. 346–352.
54. **Lin C.-Y., Wang H.-T., Lin M. C., and Melius C. F.** A shock tube study of the CH<sub>2</sub>O + NO<sub>2</sub> reaction at high temperatures // Intern. J. Chem. Kinet. 1990. V. 22, N 5. P. 455–482.
55. **Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A. et al.** Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling; Supplement I // Combust. Flame. 1994. V. 98, N 1/2. P. 59–79.
56. **Perry R. A. and Melius C. F.** The rate and mechanism of the reaction of HCN with oxygen atoms over the temperature range 540–900 K // 20th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1984. P. 639–646.
57. **Mertens J. D., Chang A. Y., Hanson R. K. and Bowman C. T.** Reaction kinetics of NH in the shock tube pyrolysis of HNCO // Intern. J. Chem. Kinet. 1989. V. 21, N 11. P. 1049–1067.
58. **Thorne L. R., Branch M. C., Chandler D. W., et al.** Hydrocarbon/nitric oxide interactions in low-pressure flames // 21th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1986. P. 965–977.
59. **Glarborg P., Kristensen P. G., Jensen S. H. and Dam-Johansen K.** A flow reactor study of HNCO oxidation chemistry // Combust. Flame. 1994. V. 98, N 3. P. 241–258.
60. **Stahl G. and Warnatz J.** Numerical investigation of time-dependent properties and extinction of strained methane- and propane air flamelets // Combust. Flame. 1991. V. 85, N 3/4. P. 285–299.
61. **Cosgrove J. D., Owen A. J.** The thermal decomposition of 1,3,5-trinitrohexahydro-1,3,5-triazine (RDX). Pt I: The products and physical parameters // Combust. Flame. 1974. V. 22, N 1. P. 13–18.
62. **Коробейничев О. П., Куйбида Л. В. и др.** Изучение структуры пламен и химических реакций в пламенах масс-спектрометрическим методом // Масс-спектрометрия и химическая кинетика. М.: Наука, 1985. С. 73–93.
63. **Litzinger T. A., Fetherolf B. L., Lee Y. and Tang C.** Study of the gas-phase chemistry of RDX: experiment and modeling // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 698–703.
64. **Brill T. В.** Multiphase chemistry considerations at the surface of burning nitramine monopropellants // Ibid. P. 740–751.
65. **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. № 2. С. 1711–1717.
66. **Fogelzang A. E., Sinditskii V. P., et al.** Combustion behavior and flame structure of ammonium dinitramide // Combustion and Detonation: 28th Intern. Annual Conf. of ICT, June 24–July 27, 1997. Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1997. P. 99.1–99.14.

*Поступила в редакцию 16/V 2000 г.,  
в окончательном варианте — 24/VII 2000 г.*