

**МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
В ПЛАМЕНАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ С АММИАКОМ***Н. Е. Ермолин**Институт теоретической и прикладной механики СО РАН,
630090 Новосибирск*

Продолжено начатое в [1, 2] изучение химических процессов в пламенах хлорной кислоты с аммиаком. Предложены новые каналы протекания реакции. На основе экспериментальных данных по химической структуре пламени перхлората аммония и пламен в смесях $O_2/NH_3/Ar$, $NH_3/HClO_4/H_2O/Ar$ оценены константы скоростей малоизученных стадий, уточнен кинетический механизм [1, 2]. Обсуждаются результаты расчета по химической структуре пламени в смеси $NH_3/HClO_4/H_2O/Ar$ и пламени перхлората аммония. Проводится упрощение кинетического механизма.

В предложенном для описания химической структуры пламени перхлората аммония (ПХА) кинетическом механизме [1, 2] важную роль играет реакция разветвления цепи $NH_2 + O_2 = HNO + OH$. Константа скорости этой реакции принята в [1, 2] на основе оценочных данных [3]. Полученные экспериментальные результаты по химической структуре пламен $O_2/NH_3/Ar$ [4, 5], а также значительный разброс литературных данных по константе скорости k_* , стимулировали изучение реакции $NH_2 + O_2 \rightarrow$ продукт [6–8]. Цель настоящей работы — уточнение с учетом последних данных по константе скорости k_* кинетического механизма, предложенного в [1, 2].

Кинетический механизм

Обзор литературных данных по величине k_* представлен в [7]. Теоретически константа скорости изучалась в [6], где получено $k_* = 4,72 \times 10^{11} T^{-1,052} \exp(-27500/RT)$ л/(моль·с). В [4] на основе экспериментальных данных по воспламенению смеси $O_2/NH_3/Ar$ за отраженными ударными волнами и неполного (15-стадийного) кинетического механизма в высокотемпературной области ($1400 < T < 2160$ К) дается $k_* = 3 \cdot 10^9 \exp(-15000/RT)$ л/(моль·с). В [7] на основе экспериментальных данных [4] и 103-стадийного кинетического механизма [8] получены следующие соотношения: $k_* = 3 \cdot 10^8 \exp(-15000/RT)$ л/(моль·с) при $1400 < T < 2160$ К и $k_* = 3 \cdot 10^6$ л/(моль·с) при $900 < T < 1400$ К, дающие хорошее совпадение расчетных и экспериментальных концентрационных профилей [5]. В высокотемпературной области выявлена слабая зависимость результатов расчета от величины k_* . В [2, 9] приведены экспериментальные и расчетные данные по температуре и концентрационным профилям стабильных компонентов в пламени ПХА, предварительно подогретого до 533 К. Горение протекало при давлении $p = 58800$ Н/м², скорость горения конденсированной фазы $\sim 3,3 \cdot 10^{-4}$ м/с. В [10] представлены экспериментальные данные по температуре и концентрационным профилям стабильных компонентов в пламени $NH_3/HClO_4/H_2O/Ar$, стабилизированном на плоской горелке при $p = 2452$ Н/м² и массовой скорости горения 0,02496 кг/(м²·с). Используемые в [1, 2, 4, 6, 7] величины k_* характеризуются значительным разбросом, поэтому представляет интерес

оценка допустимых вариаций константы скорости на основе экспериментальных данных [2, 4, 5, 9, 10] и кинетических механизмов [2, 8].

При расчете химической структуры пламени в смеси $O_2/NH_3/Ag$ значение k_* наиболее сильно влияет на профили NH_2 , NO , HNO (рис. 1). На рис. 1 и далее $\alpha_i = p_i/p$ — мольная доля i -го компонента. Из рис. 1 видно, что хорошее совпадение расчета и эксперимента достигается при $k_* \leq 10^8$ л/(моль·с). Расчет по экспериментальным данным [4] дает $k_* \leq 5,7 \cdot 10^7$ л/(моль·с) в области $1400 < T < 2160$ К. При $900 < T < 1400$ К изменение значения $k_* = 3 \cdot 10^6$ л/(моль·с) в два раза приводит к отклонению расчетного периода индукции от экспериментального [4] в ~ 3 раза.

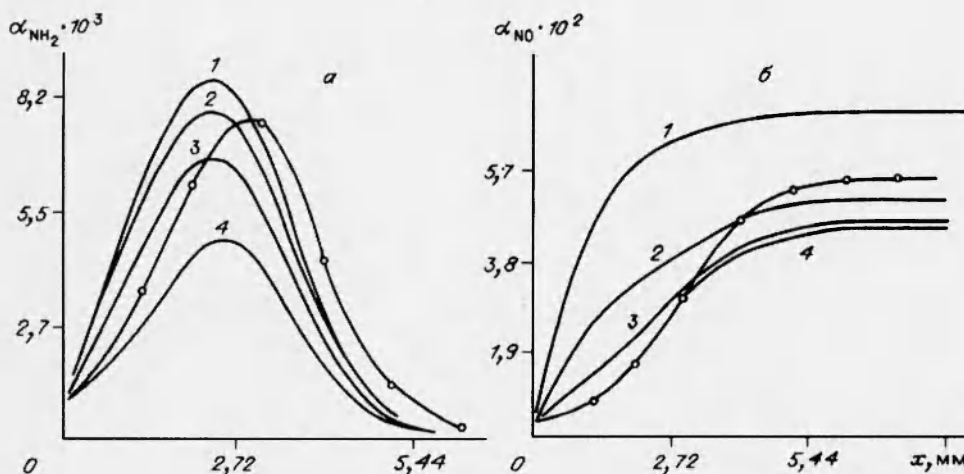


Рис. 1. Расчетные профили NH_2 (а) и NO (б) в зависимости от k_* .

k_* , л/(моль·с): $3 \cdot 10^8 \exp(-15000/RT)$ (1), 10^8 (2), $3 \cdot 10^8$ (3), 10^9 (4). Светлые точки — эксперимент [5].

Расчетные профили NH_3 , N_2 в пламени ПХА, полученные на основе кинетического механизма [2], приведены с экспериментальными данными [9] на рис. 2. Здесь хорошее совпадение концентрационных профилей получается при $k_* > 10^9$ л/(моль·с). Но уже при $k_* > 3 \cdot 10^8$ л/(моль·с) расчетные значения температуры, как это следует из сравнения, превышают экспериментальные [9].

Влияние k_* на распределение стабильных компонентов в пламени $NH_3/HClO_4/H_2O/Ag$ меньше, чем в пламени ПХА вследствие малых ($\sim 0,006-0,035$) мольных долей O_2 . Так, удовлетворительное совпадение расчетных профилей NH_3 и $HClO_4$ с экспериментальными получается при $k_* \leq 3 \times 10^9$ л/(моль·с). Вариация k_* больше всего сказывается на профилях O_2 и NO . Для них удовлетворительное совпадение с экспериментом достигается при $k_* = (1-3) \cdot 10^9$ л/(моль·с).

Таким образом, значения k_* , приемлемые для описания пламен хлор-

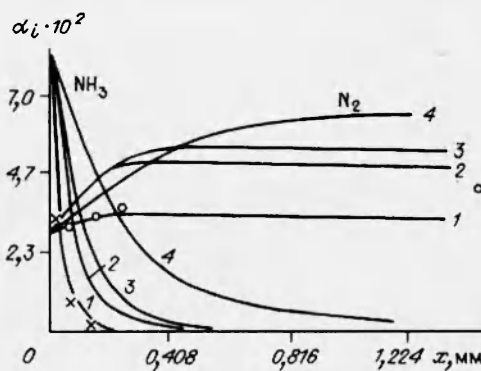


Рис. 2. Расчетные профили NH_3 и N_2 в пламени ПХА.

k_* , л/(моль·с): $10^9 T^{0,5}$ (1), 10^9 (2), $5 \cdot 10^8$ (3), 10^8 (4). Светлые точки и крестики — эксперимент [9].

ной кислоты с аммиаком, оказываются завышенными для пламен в смесях $O_2/NH_3/Ar$. Причиной этого могут быть как погрешность экспериментальных данных [2, 4, 5, 9, 10], так и неполнота кинетических механизмов [2, 8]. Новые пути протекания реакции в пламенах хлорной кислоты с аммиаком рассматриваются ниже с учетом низкотемпературных значений k_* [7].

Таблица 1

Реакция	A	n	E_j , кал/моль	ΔH , ккал/моль
1. $ClOH + NO_2 = HNO_2 + ClO$	10^{10}	0	23500	20000
2. $ClOH + NO = HNO_2 + Cl$	10^{10}	0	13760	11688
3. $NH_3 + ClO = NH_2O + HCl$	10^8	0	0	-19600
4. $NH_3 + OClO = NH_2O + ClOH$	10^8	0	0	-20200
5. $NH_2O + ClO = HNO + ClOH$	10^{10}	0	0	-37600
6. $OClO + NH_2 = NH_2O + ClO$	10^8	0	0	-27200
7. $NH_2O + ClO = NOCl + H_2O$	10^{11}	0	0	-84900
8. $NH_2O + ClO = HCl + HNO_2$	10^{11}	0	0	-79600
9. $NH_2O + O_2 = HNO + HO_2$	10^{11}	0	26340	13500
10. $NH_2O + O_2 = NO_2 + H_2O$	10^{10}	0	0	-65100
11. $NH_2 + HO_2 = NH_2O + OH$	10^{11}	0	0	-21600
12. $NH_2O + OH = HNO + H_2O$	10^{11}	0	0	-59400
13. $NO + NH_2O = HNO + HNO$	10^8	0	24000	10400
14. $HClO_4 + NH_3 = NH_2O + H_2O + OClO$	10^7	0	0	-11300
15. $HCl + NO_2 = Cl + HNO_2$	10^{11}	0	30000	25568
16. $ClOH + NH_2 = NH_2O + HCl$	10^9	0	0	-26600
17. $ClOH + HNO = HNO_2 + HCl$	10^9	0	0	-41900
18. $HClO_4 + NH_2 = HO_2 + NH_2O + ClO$	10^{10}	0	0	-2400
19. $HClO_4 + NH_2 = OClO + OH + NH_2O$	10^{10}	0	0	3400
20. $HClO_4 + HNO = HO_2 + ClO + HNO_2$	10^{10}	0	0	-17565
21. $NH_2 + NO_2 = HNO_2 + NH$	10^{11}	0	18000	14056
22. $OClO + HNO = HNO_2 + ClO$	10^9	0	0	-42524

Примечание. Константа скорости j -й стадии в прямом направлении имеет вид $k_j = A_j T^{m_j} \exp(-E_j/RT)$, где размерность A_j — $(л/моль)^{N_j-1} с^{-1}$, N_j — порядок реакции. Константы обратных реакций рассчитываются по k_j и константе равновесия. ΔH — тепловой эффект реакции при 1000 К.

Для пламен хлорной кислоты с аммиаком [2, 10] и кинетического механизма [2] уменьшение k_* приводит к уширению реакционной зоны, увеличению расхода NH_2 по каналу $NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O$, что приводит к значительному расхождению расчетных и экспериментальных данных по концентрациям NO и N_2 . Это косвенно указывает на наличие других каналов расходования NH_2 . Для их выявления в пламенах хлорной кислоты с аммиаком исследован кинетический механизм, состоящий из 300 обратимых стадий и 33 компонентов: O , O_2 , OH , H_2O , HO_2 , N_2 , N_2O , HNO , NH_3 , NH_2 , NO , NO_2 , ClO , $OClO$, ClO_3 , Cl , $ClOH$, HCl , $HClO_4$, $NOCl$, Cl_2 , H , N_2H , $ClOO$, NH , N , N_2H_2 , H_2 , H_2O_2 , Ar , HNO_2 , NH_2O , NH_2O_2 . Проведенные исследования [1, 2] выявили значительное производство и определяющую роль атомов и радикалов Cl , OH , ClO , NH_2 , HNO , HO_2 в пламени ПХА. Поэтому в качестве возможных рассматривались в основном стадии с участием этих частиц. Энергии активации малоизученных стадий оценивались по тепловым эффектам реакций, предэкспоненты принимались нормальными либо определялись по результатам сопоставления расчетных и экспериментальных данных. Существенные стадии и компоненты

при вариации констант малоизученных стадий отбирали по методике [1] на основе экспериментальных данных [2, 10]. В результате анализа на чувствительность выявлены представленные в табл. 1 стадии с участием частиц HNO_2 , NH_2O , NH_2O_2 , дающие вклад, превышающий 10 %, в производство компонентов.

При подсчете тепловых эффектов реакций для частиц NH_2O , NH_2O_2 использовались термодинамические данные [6]. Для принятых констант скоростей реакции с участием HNO_2 , NH_2O , NH_2O_2 оказывают заметное влияние на распределение концентрационных профилей. Однако, в силу неизученности, стадии с участием этих частиц исключены из рассмотрения. Стадии, дающие вклад, превышающий 10 %, в производство остальных компонентов, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Реакция	A	n	E	Ссылка
1. $\text{ClO}_3 = \text{ClO} + \text{O}_2$	$1,7 \cdot 10^{10}$	0,5	0	[3]*
2. $\text{OClO} + \text{NO} = \text{ClO} + \text{NO}_2$	$1,0 \cdot 10^8$	0	0	[19]
3. $\text{OClO} + \text{Cl} = \text{ClO} + \text{ClO}$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	6000	[2]
4. $\text{NOCl} + \text{M} = \text{NO} + \text{Cl} + \text{M}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	0	37700	[19]*
5. $\text{ClO} + \text{ClO} = \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^8$	0	0	[19]*
6. $\text{ClO} + \text{O} = \text{Cl} + \text{O}_2$	$6,6 \cdot 10^{10}$	0	440	[2]
7. $\text{ClO} + \text{NO} = \text{Cl} + \text{NO}_2$	$6,78 \cdot 10^9$	0	311	[1]
8. $\text{ClO} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{ClOH}$	$6 \cdot 10^8$	0,5	6400	[2]
9. $\text{Cl} + \text{HO}_2 = \text{HCl} + \text{O}_2$	$1,8 \cdot 10^{10}$	0	0	[2]
10. $\text{HCl} + \text{O} = \text{OH} + \text{Cl}$	$2,3 \cdot 10^8$	0,64	900	[2]
11. $\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$	$5,0 \cdot 10^8$	0	750	[2]
12. $\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{OClO} + \text{M}$	$8,0 \cdot 10^3$	0	5200	[19]*
13. $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} = \text{Cl}_2 + \text{M}$	$7,2 \cdot 10^8$	0	-1800	[2]
14. $\text{ClOH} + \text{O} = \text{HCl} + \text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{11}$	0	0	[2]
15. $\text{O}_2 + \text{HNO} = \text{NO}_2 + \text{OH}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	0	10000	[2]
16. $\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$	$3,0 \cdot 10^6$	0	0	[7]
17. $\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$	$2,1 \cdot 10^9$	0	480	[12]
18. $\text{O} + \text{NO}_2 = \text{NO} + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	600	[2]
19. $\text{HNO} + \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$3,95 \cdot 10^9$	0	5000	[11]
20. $\text{O}_2 + \text{HNO} = \text{NO} + \text{HO}_2$	$8,0 \cdot 10^6$	0,75	3465	[12]
21. $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,2 \cdot 10^{12}$	-1,25	0	[11]
22. $\text{ClOH} + \text{OH} = \text{ClO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{10}$	0	0	[2]
23. $\text{NH}_3 + \text{Cl} = \text{NH}_2 + \text{HCl}$	$4,5 \cdot 10^8$	0,5	100	[19]
24. $\text{OH} + \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$1,2 \cdot 10^8$	0,5	2000	[12]
25. $\text{HClO}_4 = \text{OH} + \text{ClO}_3$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	39100	[2]
26. $\text{NO} + \text{Cl}_2 = \text{Cl} + \text{NOCl}$	$2,7 \cdot 10^9$	0	19900	[2]
27. $\text{ClOH} + \text{ClO} = \text{Cl}_2 + \text{HO}_2$	$1,0 \cdot 10^8$	0	10000	[2]*
28. $\text{HClO}_4 + \text{HNO} = \text{ClO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	0	6000	[1]*
29. $\text{NH}_2 + \text{ClO} = \text{HNO} + \text{HCl}$	$2,5 \cdot 10^9$	0	0	[2]
30. $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 = \text{O}_2 + \text{NO} + \text{NO}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	25000	[1]
31. $\text{N}_2\text{O} + \text{Cl} = \text{ClO} + \text{N}_2$	$1,2 \cdot 10^{11}$	0	33500	[2]
32. $\text{N}_2 + \text{HO}_2 = \text{NO} + \text{HNO}$	$2,7 \cdot 10^7$	0,5	41800	[19]*
33. $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^8$	0,68	1100	[2]
34. $\text{HClO}_4 + \text{HNO} = \text{OClO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,0 \cdot 10^{10}$	0	6000	[2]*
35. $\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$6,0 \cdot 10^5$	1,3	0	[11]
36. $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$4,5 \cdot 10^8$	0	0	[12]*
37. $\text{NH}_2 + \text{HNO} = \text{NH}_3 + \text{NO}$	$5,0 \cdot 10^8$	0,5	1000	[12]
38. $\text{OH} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{HO}_2$	$2,0 \cdot 10^8$	0	10000	[12]*

Окончание табл. 2

Реакция	A	n	E	Ссылка
39. $N_2O + M = N_2 + O + M$	$1,6 \cdot 10^{11}$	0	51600	[11]
40. $NH_2 + NO_2 = HNO + HNO$	$5,0 \cdot 10^9$	0	0	—
41. $ClOH + HCl = H_2O + Cl_2$	$4,0 \cdot 10^9$	0	10000	—
42. $HClO_4 + NH_2 = H_2O + OClO + HNO$	$1,0 \cdot 10^9$	0	0	—
43. $HClO_4 + NH_2 = ClOH + HNO + HO_2$	$1,0 \cdot 10^8$	0	0	—
44. $HClO_4 + NO = HO_2 + ClO + NO_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	10000	—
45. $ClOH + HNO = H_2O + NOCl$	$3,0 \cdot 10^9$	0	0	—
46. $OClO + OClO = ClO_3 + ClO$	$1,8 \cdot 10^{10}$	0	18000	[20]
47. $NOCl + ClO = NO_2 + Cl_2$	$1,5 \cdot 10^9$	0	0	—
48. $ClO + HNO = HCl + NO_2$	$3,0 \cdot 10^9$	0	0	—
49. $HCl + HO_2 = ClO + H_2O$	$3,0 \cdot 10^9$	0	0	—
50. $H + NO_2 = OH + NO$	$3,47 \cdot 10^{11}$	0	1480	[12]
51. $NH_2 + NO = N_2H + OH$	$6,4 \cdot 10^{12}$	-1,25	0	[11]
52. $N_2H + NO = HNO + N_2$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[11]
53. $NH_2 + NO = N_2 + OH + H$	$6,3 \cdot 10^{16}$	-2,5	1900	[12]
54. $Cl + ClOO = ClO + ClO$	$4,8 \cdot 10^9$	0	0	[16]
55. $Cl + O_2 + M = ClOO + M$	$9,7 \cdot 10^8$	0	0	[16]
56. $ClOH + ClO = ClOO + HCl$	$4,0 \cdot 10^7$	0	0	—
57. $NH_2 + OH = H_2O + NH$	$4,0 \cdot 10^3$	2	1000	[11]
58. $NH_2 + NH_2 = NH_3 + NH$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	10000	[13]
59. $NH + NO = N_2 + OH$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[1]
60. $NH + NO = N_2 + O + H$	$2,3 \cdot 10^{10}$	0	0	[13]
61. $Cl + NH_2 = HCl + NH$	$5,0 \cdot 10^7$	0,5	0	[19]
62. $OClO + NH = ClO + HNO$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	[1]
63. $HClO_4 + NH = OH + OClO + HNO$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	—
64. $OH + H_2 = H_2O + H$	$1,17 \cdot 10^6$	1,3	3626	[11]
65. $N + NO_2 = NO + NO$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	0	[1]
66. $N + N_2O = NO + N_2$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[14]
67. $NH + OH = N + H_2O$	$5,0 \cdot 10^8$	0,5	2000	[11]
68. $NH + OH = NO + H_2$	$1,6 \cdot 10^9$	0,6	1500	[14]
69. $NH + NH_2 = NH_3 + N$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	2000	[15]
70. $NH + NH_2 = N_2H_2 + H$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0	0	[11]
71. $NH_2 + NH_2 = N_2H_2 + H_2$	$5,0 \cdot 10^8$	0	0	[11]
72. $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$2,0 \cdot 10^9$	0	0	[11]
73. $H_2O_2 + M = OH + OH + M$	$1,3 \cdot 10^{14}$	0	45500	[11]
74. $H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	1800	[11]
75. $N_2H_2 + NO = N_2O + NH_2$	$3,0 \cdot 10^9$	0	0	[11]
76. $HCl + H = H_2 + Cl$	$7,94 \cdot 10^9$	0	3400	[17]
77. $ClOH + H = ClO + H_2$	$6,0 \cdot 10^9$	0	0	[18]
78. $ClOH + NH = NOCl + H_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	0	—
79. $HClO_4 + NH = ClO_3 + N + H_2O$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0	11000	—

* Работы, где константы скоростей отличаются от принятых.

По табл. 2 необходимы следующие замечания. Константа скорости k_1 на 2 порядка меньше приводимой в [3] оценочной величины. Константа k_4 выбрана из условия согласования расчетного и экспериментального профилей NH_3 в пламени ПХА и в 2 раза больше приводимой в [19]. Уменьшение k_4 в 2 раза слабо влияет на расчетные значения концентрационных профилей в пламени $NH_3/HClO_4/H_2O/Ar$. Значение k_5 близко к приводимому в [19]: $k_5 = 6,94 \cdot 10^7 \exp(650/RT)$.

Оценочные данные [19] по k_{12} сильно завышены, поскольку расчет константы скорости обратной реакции по константам равновесия и скорости прямой реакции дает предэкспонент, на много порядков выше нормального. Принятое значение выбрано из условия согласования расчетно-

го и экспериментального профилей OClO в пламени $\text{NH}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$. Литературные данные по k_{27} отсутствуют. Реакция протекает в сторону образования ClOH . Значение константы принято из условия согласования расчетного и экспериментального профилей Cl_2 в пламени $\text{NH}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$. Увеличение константы скорости в 100 раз приводит к изменению концентрационных профилей стабильных компонентов на $\sim 3\%$.

Значения k_{28} и k_{34} приняты из условия согласования расчетных и экспериментальных профилей HClO_4 и OClO в пламени в смеси $\text{NH}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$. В [19] приводится $k_{32} = 7,9 \cdot 10^7 T^{0,5} \exp(-41800/RT)$. Принятое значение выбрано из условия согласования расчетных и экспериментальных профилей N_2 и NO_2 в пламени ПХА. В [12] для низких температур приводится $k_{36} = 2 \cdot 10^{17} T^{-3}$ и указывается на отсутствие высокотемпературных данных. Высокотемпературные данные по k_{38} отсутствуют. Рекомендуемое в [12] значение $k_{38} = 6,3 \cdot 10^8 \exp(-10000/RT)$. Принятые значения k_{36} и k_{38} выбраны из условия согласования расчетного и экспериментального профилей N_2O в пламени ПХА. Данные по константам скоростей реакций 40–45, 47–49, 56, 63, 78, 79 отсутствуют. Принятые значения рассчитаны на основе экспериментальных данных [2, 10].

Как следует из результатов расчета пламени ПХА на основе кинетического механизма [2] (см. рис. 2), при уменьшении скорости расходования NH_2 по каналу $\text{NH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{OH}$ происходит интенсивное производство N_2 и расходование NO по каналу $\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Совпадение расчетных и экспериментальных данных становится неудовлетворительным. При использовании в расчетах кинетического механизма из табл. 2 конкурирующее по отношению к стадиям 21, 51, 53 потребление NH_2 осуществляется стадиями

- 36. $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$,
- 40. $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{HNO} + \text{HNO}$,
- 42. $\text{HClO}_4 + \text{NH}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OClO} + \text{HNO}$,
- 43. $\text{HClO}_4 + \text{NH}_2 = \text{ClOH} + \text{HNO} + \text{HO}_2$.

Данные по константам скоростей стадий 40, 42, 43 отсутствуют. Согласно [16], константа скорости брутто-реакции $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{продукт}$ при 298 К равна 10^{10} л/(моль · с). Отмечается, что в ходе реакции образуется более 95 % N_2O и H_2O .

В данной работе в качестве возможных каналов протекания реакции $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{продукт}$ приняты стадии 36, 40. Включение этих стадий с принятыми константами скоростей в расчетную схему [7, 8] наиболее сильно влияет на профили HNO и NO_2 . Результаты расчета пламени в смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ag}$ на основе экспериментальных данных [5] и кинетического механизма [8] приведены на рис. 3, где кривые 2 получены с учетом стадий 36, 40, а кривые 1 — без их учета. Слабое влияние k_{36} и k_{40} на результаты расчета объясняется преимущественным расходом NH_2 по каналу $\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{продукт}$ вследствие малого производства NO_2 . Таким образом, сделать строгое заключение о величинах k_{36} , k_{40} на основе экспериментальных данных [5] затруднительно.

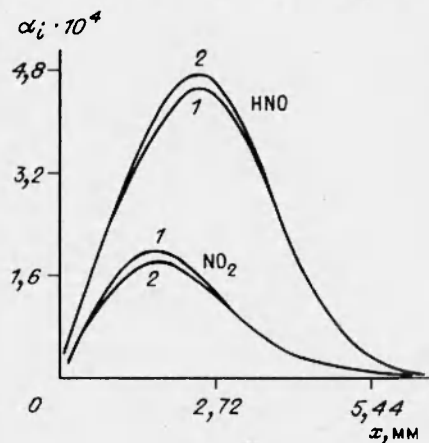


Рис. 3.

Результаты расчета

Пламя в смеси $\text{NH}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$. Расчетные концентрационные профили (вместе с экспериментальными данными [10]) для кинетического механизма табл. 2 приведены на рис. 4. Значительные теплотери из пламени в горелку [10] учитываются в расчетах заданием экспериментального температурного профиля [10].

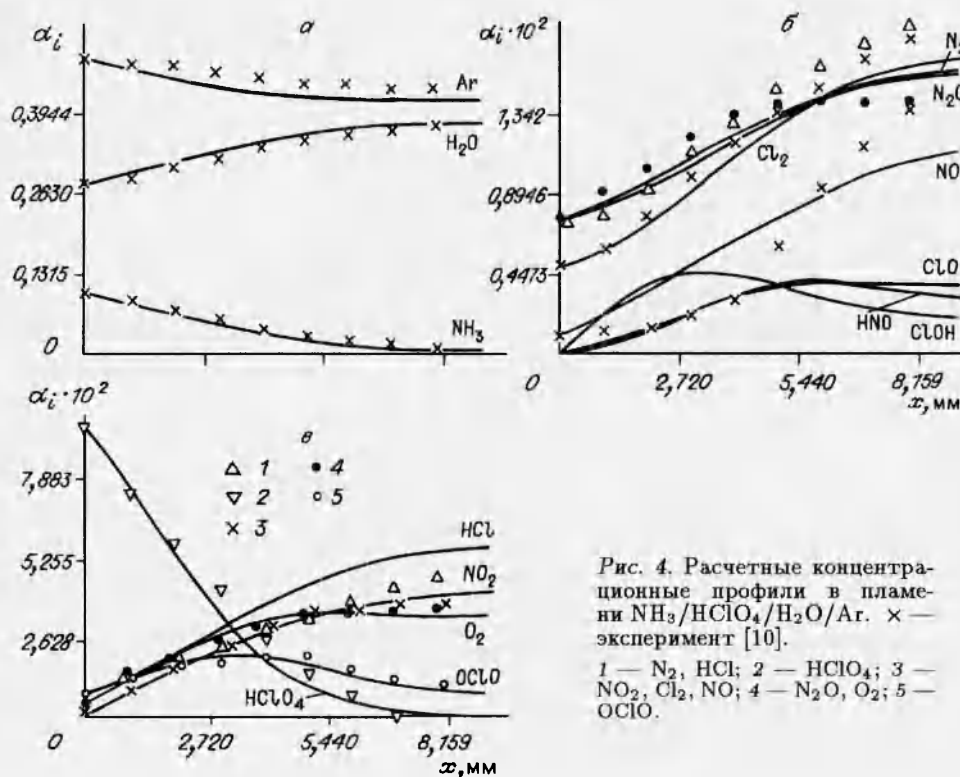


Рис. 4. Расчетные концентрационные профили в пламени $\text{NH}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$. $\times$ — эксперимент [10].
1 — N_2 , HCl ; 2 — HClO_4 ; 3 — NO_2 , Cl_2 , NO ; 4 — N_2O , O_2 ; 5 — OClO .

До настоящего времени не изучен механизм разложения двуокиси хлора, являющейся одним из основных продуктов в исследуемых пламенах. В известном цепном механизме [20] одной из ведущих является стадия 46 ($\text{OClO} + \text{OClO} = \text{ClO}_3 + \text{ClO}$). Термический распад газообразной двуокиси хлора исследован в [21] при 295–328 К и давлении 40–150 Торр. На основе косвенных экспериментальных измерений установлено, что реакция разложения OClO идет по второму порядку с константой скорости $1,8 \cdot 10^{10} \exp(-18000/RT)$. Суммарная скорость распада в указанных условиях, согласно [20], определяется константой скорости 46-й стадии. Другим возможным каналом расходования OClO является реакция 12 ($\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{OClO} + \text{M}$), однако константа ее скорости малоизучена. В нашем случае оценка k_{12} и k_{46} осложнена протеканием реакции 2 ($\text{OClO} + \text{NO} = \text{ClO} + \text{NO}_2$) — одной из основных в исследуемых пламенах [2, 10].

На рис. 5,а приведены расчетные профили OClO при вариации k_{12} и $k_{46} = 0$. Здесь точки — экспериментальные данные, кривым 1–4 соответствуют константы k_{12} — ($4 \cdot 10^3$; $8 \cdot 10^3$; $1,6 \cdot 10^4$) $\exp(-5200/RT)$; $4,4 \cdot 10^5 \exp(-11200/RT)$. Значения k_{12} для кривых 2 и 4 совпадают при $T = 739$ К — температуре смеси у поверхности горелки. Согласно данным, представленным на рис. 5, хорошее совпадение расчетного и экспериментального профилей OClO получается при $k_{12} = 8 \cdot 10^3 \exp(-5200/RT)$. На рис. 5,б приведены расчетные профили OClO в зависимости от вариации предэкспоненты A_{46} при $k_{12} = 0$; кривым 1–4 соответствуют величины

$A_{46} = 1,8 \cdot 10^{10}, 6 \cdot 10^{10}, 1,8 \cdot 10^{11}, 3,6 \cdot 10^{11}$. Для лучшего согласования с экспериментом при исключении стадии 12 в исследуемом пламени принято $A_{41} = 2 \cdot 10^9$. Хорошее совпадение с экспериментом достигается при $A_{46} = 1,8 \cdot 10^{11}$ для кривой 3, которая также получается при $A_{46} = 1,8 \cdot 10^{10}$, $k_2 = 4 \cdot 10^8$. Однако в этом случае реакция 46 не влияет на расход двуокиси хлора, а расхождение расчетных и экспериментальных данных по NO и N_2 увеличивается. При $A_{46} = 1,8 \cdot 10^{11}$ совпадение расчетных и экспериментальных данных оказывается лучше, чем на рис. 4.

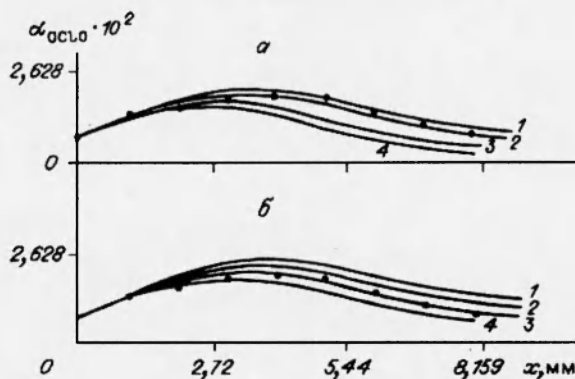


Рис. 5.

При вариации k_{40} наибольшее изменение претерпевает профиль NO. Отношение расчетного и экспериментального значений концентрации NO достигает максимума на правой границе расчетной области и составляет 0,42, 0,63 и 0,8 при $k_{40} = 10^9, 2,5 \cdot 10^9$ и $5 \cdot 10^9$ соответственно. Приемлемым в этом случае оказывается значение $k_{40} = 5 \cdot 10^9$. В целом в расчете наблюдается слабая чувствительность концентрационных профилей NH_3 , $HClO_4$, H_2O , Ag к вариации констант скоростей малоизученных стадий.

Пламя ПХА. Результаты расчета химической структуры пламени и экспериментальные данные [2, 9] представлены на рис. 6. Для лучшего согласования расчетных и экспериментальных профилей изменены предэкспоненты некоторых стадий:

$$\begin{aligned} A_2 &= 4 \cdot 10^8, & A_7 &= 1,4 \cdot 10^{10}, & A_{12} &= 1,6 \cdot 10^4, & A_{23} &= 10^9, \\ A_{28} &= 3,5 \cdot 10^{10}, & A_{41} &= 2 \cdot 10^9. \end{aligned} \quad (1)$$

Кривая 1 на рис. 7 — расчетный температурный профиль, точки — экспериментальные данные, полученные в [9] в результате тщательной обработки термопарных измерений. В отличие от [2], в настоящей работе не пытались улучшить совпадение расчетных и экспериментальных данных за счет корреляции коэффициентов чувствительности [9], используемых при пересчете экспериментально замеренных интенсивностей пиков масс в концентрационные профили, а также вида граничных условий на правой границе расчетной области. Поэтому наблюдается большее отличие расчетных данных от экспериментальных по сравнению с [2]. Условия экстраполяционного типа на правой границе расчетной области, используемые в настоящих расчетах (в отличие от [2], где на правой границе заданы экспериментальные данные), позволяют сделать более строгие заключения о кинетике процесса. На рис. 7 показано влияние вариации константы скорости k_{40} на результаты расчета. Близкий к экспериментальному расчетный температурный профиль получается при $k_{40} = 2,5 \cdot 10^9$. Таким образом, в обоих пламенах реакция разветвления цепи 40 играет важную роль.

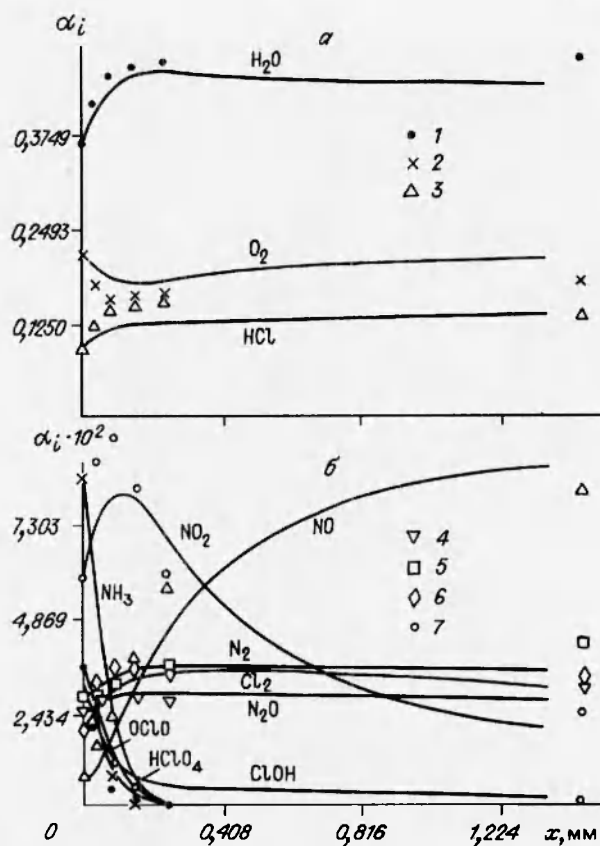


Рис. 6. Расчетные концентрационные профили в пламени ПХА.

1 — H_2O , HClO_4 , OClO ; 2 — O_2 , NH_3 ; 3 — NO , HCl ; 4 — N_2O ; 5 — N_2 ; 6 — Cl_2 ; 7 — NO_2 , ClOH .

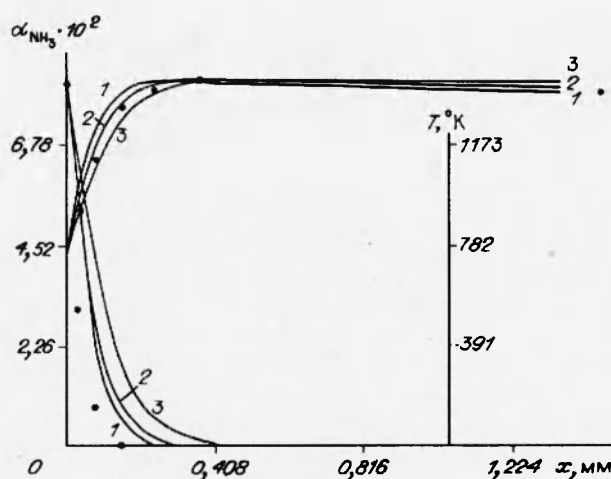


Рис. 7. Расчетные температурные и концентрационные профили в пламени ПХА.

1-3 — расчетные кривые при $k_{40} = 5 \cdot 10^9$, $2,5 \cdot 10^9$, 10^9 соответственно; • — эксперимент [9].

На рис. 8,а, согласно двум каналам разложения двуокиси хлора, представлены результаты расчетов в зависимости от величины k_{12} при $k_{46} = 0$. Значения k_{12} для первой и четвертой кривых совпадают при температуре поверхности горения $T = 773$ К. На рис. 8,б представлены кривые для

$K_{12} = 0$ и двух значений A_{46} . Для более полного согласования расчета с экспериментом принято $A_{41} = 10^9$. Хорошее согласование с экспериментом получается при $A_{12} = 1,6 \cdot 10^4$ и $A_{46} = 3,6 \cdot 10^{11}$.

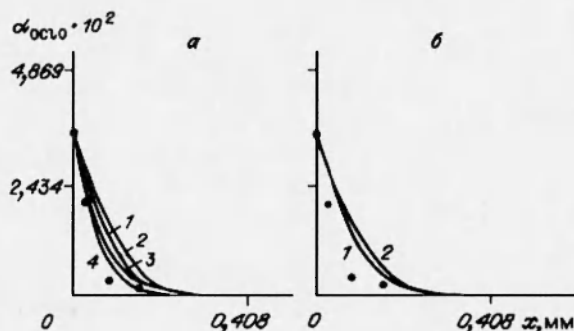


Рис. 8. Расчетный концентрационный профиль ОСЛО в пламени ПХА:

а) 1-4 — расчет с k_{12} — $(1,6 \cdot 10^4; 8 \cdot 10^3; 3,2 \cdot 10^4) \exp(-5200/RT)$; $7,44 \cdot 10^5 \exp(-11200/RT)$ соответственно; б) 1, 2 расчет с $A_{46} = 3,6 \cdot 10^{11}, 9 \cdot 10^{10}$ соответственно; ● — эксперимент [2].

Таким образом, для экспериментальных данных [2, 9] и [10] получены два набора констант, представленные в табл. 2 и соотношениями (1). Полученное различие констант скоростей в 2-4 раза не противоречит современному уровню знаний о кинетических процессах. Тем не менее обсудим возможность описания химической структуры пламен [2, 9] и [10] единым набором констант. На рис. 9 для $k_{12} = 0$ и двух наборов констант приведены экспериментальный и расчетный температурные профили. Кривая 2 соответствует константам, взятым из табл. 2 (но, согласно предыдущему, $A_{46} = 1,8 \cdot 10^{11}$, $A_{41} = 2 \cdot 10^9$), а кривая 1 — среднегеометрическим значениям констант, определенным по табл. 2 и соотношениями (1) ($A_{46} = 2,52 \cdot 10^{11}$ и $A_{41} = 1,4 \cdot 10^9$ в этом случае). Для обоих наборов констант расчетные температурные профили хорошо согласуются с экспериментальными [9], концентрационные — несколько шире, чем для данных соотношений (1).

Согласно рис. 7, экспериментальному температурному профилю [9] должна соответствовать более широкая, чем в эксперименте, зона реагирования NH_3 и HClO_4 . Повидимому, нарушение подобия между экспериментально определенными температурным и концентрационными профилями NH_3 и HClO_4 связано с погрешностями экспериментальных данных [2, 9]. На это указывают также отсутствие прямых экспериментальных измерений концентрации HClO_4 в [2, 9] и результаты анализа экспериментальных данных на правой границе расчетной области. Задание на правой границе расчетной области экспериментальных значений концентраций и условия экстраполяции типа для температуры приводит к увеличению температуры на границе на ~ 250 К по сравнению с экспериментальной. Это соответствует, согласно [2], ~ 10 %-й ошибке в определении мольной доли H_2O .

Отмеченные недостатки отсутствуют в экспериментальных данных [10]. Реакционная зона в пламени в смеси $\text{NH}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ в 40 раз

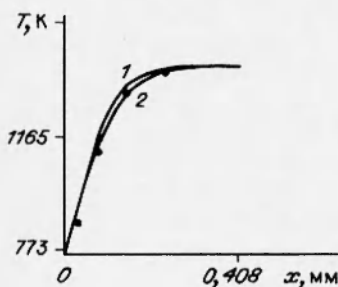


Рис. 9.

превышает реакционную зону в пламени ПХА [2, 9], что при сопоставимых размерах зондов, используемых в масспектрометрических исследованиях [2, 9, 10], делает экспериментальные данные [10] предпочтительнее для оценки констант скоростей. Следовательно, константы из табл. 2 представляются более обоснованными и могут быть использованы для описания химических процессов в пламенах хлорной кислоты с аммиаком. Из-за отсутствия экспериментальных данных по атомам и радикалам и слабой чувствительности профилей стабильных компонентов к вариации констант более строгая оценка констант скоростей затруднительна.

Минимизация кинетического механизма эффективно осуществляется по методике [1], разработанной для количественного анализа сложных химических процессов. Отбор стадий и компонентов осуществляется с помощью параметров ϵ и δ , где ϵ — величина относительного производства (расхода) компонентов, δ — величина относительного вклада стадии в производство (расход) компонентов. Так, при учете компонентов с $\epsilon > 0,01$ для пламени ПХА и $\epsilon > 0,001$ для пламени в смеси $\text{NH}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ исключаются частицы NH , N , N_2H_2 , H_2 , H_2O_2 . Результаты расчетов по усеченному кинетическому механизму с числом стадий $L = 56$ и числом компонент $N = 24$ для стабильных компонентов и температуры совпадают с аналогичными, полученными по полному, приведенному в табл. 2. Учет стадий с $\delta \geq 0,1$ позволяет дополнительно исключить реакции 13, 16, 24, 27, 29, 43. В этом случае для пламени ПХА результаты расчетов с точностью до 1–2 % совпадают с аналогичными, полученными по полному механизму. Для пламени в смеси $\text{NH}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ наибольшее расхождение получается для NO . Расчетные значения концентрации NO , полученные на основе усеченного механизма, оказываются меньше расчетных значений, полученных на основе полного механизма. Различие не превышает 6 %. Учет стадий с $\delta \geq 0,2$ позволяет исключить дополнительно реакции 9, 17, 32, 44. В этом случае максимальное расхождение расчетных значений концентраций, полученных для пламени ПХА, получается для компоненты NO_2 и не превышает 4 %. Различие расчетных значений, полученных для пламени в смеси $\text{NH}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$, не увеличивается. При учете компонентов с $\epsilon > 0,04$ для пламени ПХА и $\epsilon > 0,002$ для пламени в смеси $\text{NH}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ исключаются частицы H , N_2H , ClOO , NH , N , N_2H_2 , H_2 , H_2O_2 . Полученный кинетический механизм с $L = 49$, $N = 21$ достаточно точно аппроксимирует полный: наибольшее расхождение расчетных значений получается для NO и не превышает 7 % в пламени ПХА и 15 % в пламени в смеси $\text{NH}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$. Температурные профили, а также большинство профилей стабильных компонентов совпадают с точностью до 1–2 %. Дальнейшее упрощение механизма, представляющее интерес для технических приложений, возможно путем допустимой вариации констант скоростей и нижних границ для ϵ и δ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Терещенко А. Г. и др. Расчет кинетики и установление механизма химических реакций в пламени перхлората аммония // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 2. С. 61–70.
2. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Фомин В. М. Моделирование кинетики и механизма химических реакций в пламени перхлората аммония // Хим. физика. 1982. № 12. С. 1711–1717.
3. Гайрао С., Вильямс Ф. А. Модель процесса дефлаграции перхлората аммония при давлении 196–981 н/см² // Ракет. техника и космонавтика: Пер. журн. AIAA J. 1971. Т. 9, № 7. С. 164–179.
4. Fujii N., Mijama H., Koshi M., Asaba T. Kinetics of ammonia oxidation in shock waves // 18th Symp. (Int.) on Combustion, Waterloo, Canada, Aug. 1980. Pittsburgh: Combust. Inst. 1981. P. 873–882.

5. Bian J., Vandooren J., Van Tiggelen P. J. Experimental study of the structure of an ammonia-oxygen flame // 21st Symp. (Int.) on Combustion, Munich, West Germany, Aug. 1986. Pittsburgh: Combust. Inst. 1986. P. 953–963.
6. Bozzelli J. W., Dean A. M. Energized complex quantum Rice-Ramsperger-Kassel analysis in reactions of NH_2 with HO_2 , O_2 and O atoms // J. Phys. Chem. 1989. V. 93, N 3. P. 1058–1065.
7. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Фомин В. М. О кинетическом механизме реакции NH_2 с O_2 в пламенах, содержащих элементы О, Н, N. I. Кинетические параметры реакции $\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$ // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 1. С. 60–65.
8. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Фомин В. М. Кинетический механизм реакции NH_2 с O_2 в пламенах, содержащих элементы О, Н, N. II. Оценка кинетических параметров стадий с участием частиц NH_2O_2 , HNOOH , NH_2O // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 60–65.
9. Терещенко А. Г. Разработка методики масс-спектрометрического зондирования пламен конденсированных систем и ее применение для изучения химической структуры пламени перхлората аммония и модельных систем на его основе: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 1991.
10. Коробейничев О. П., Орлов В. Н. Структура плоского пламени хлорной кислоты в смеси с аммиаком и кинетика элементарных химических реакций в пламени // Хим. физика. 1983. № 11. С. 1585–1590.
11. Miller J. A., Bowman C. T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // Progr. Energy Combust. Sci. 1989. V. 15, N 4. P. 287–338.
12. Химия горения / Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988.
13. Hatch R. L. Chemical kinetics combustion model of the NG/Binder System // 23rd JANNAF Combustion Meeting, 1986. V. 1. P. 157–165.
14. 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.
15. Salimian S., Hanson R. K., Kruger C. H. Ammonia oxidation in shock-heated $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{O-Ar}$ mixtures // Combust. Flame. 1984. V. 56, N 1. P. 83–95.
16. De More W. B., Sander S. P., Golden D. M., et. al. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling // JPL Publication 90-1. Pasadena. CA. 1990. P. 1–217.
17. Chang W. D., Karra S. B., Senkan S. M. A computational study of chlorine inhibition of CO flames // Combust. Flame. 1987. V. 69, N 1. P. 113–122.
18. Jensen D. E., Jones G. A. Reaction rate coefficients for flame calculations // Combust. Flame. 1978. V. 32, N 1. P. 1–34.
19. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозафазных реакций. М.: Наука, 1970.
20. Грицан В. И., Панфилов В. Н. Определение стационарной скорости термического распада газообразной двуокиси хлора // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16, № 2. С. 316–319.
21. McNale E. T., G. von Elbe. The explosive decomposition of chlorine dioxide // J. Phys. Chem. 1968. V. 72, N 6. P. 1849–1856.

Поступила в редакцию 11/X 1994 г.,
в окончательном варианте — 28/XII 1994 г.