

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	40	2400	—	—	
	60	3000	—	—	
60	40	2800	—	—	
	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 нитраминов отсутствуют, а роль элементарных стадий в процессе горения недостаточно изучена. В частности, малоизученной остается детальная кинетика распада пара нитраминов. 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 удастся 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 молярными 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).

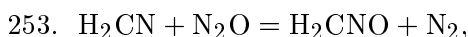
В настоящей работе исследованы общие свойства химического механизма горения гексогена. На основе критического анализа имеющихся литературных данных представлена детальная схема элементарных стадий процесса горения в газовой среде. Рассмотрены различные каналы протекания реакции в зоне распада пара гексогена,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

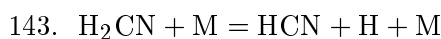
КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ

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.

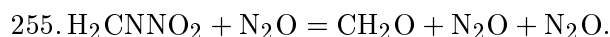
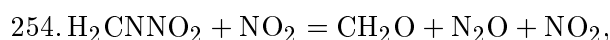
Механизм [4] включает в себя детальную кинетическую схему распада пара гексогена и состоит из 38 компонентов и 158 стадий. В основе механизма [3, 10] лежит механизм [4], дополненный стадиями и константами из обзоров [26, 32], а также стадиями с участием HNC-изомера синильной кислоты. Кроме того, как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



увеличивающая выход N_2 на ранней стадии. Увеличена скорость реакций термического разложения H_2CN



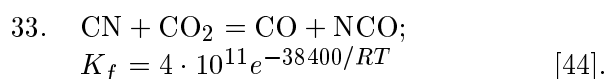
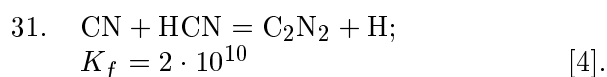
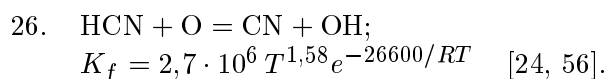
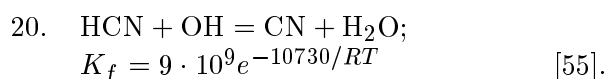
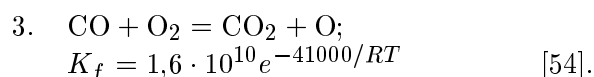
по сравнению со скоростью реакций H_2CN с NO_2 , NO , N_2O , HNO_2 , CH_2O . Добавлены экзотермические каталитические стадии



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.