

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАМЕНИ HNF

Н. Е. Ермолин, В. Е. Зарко*, Х. Кайзерс**

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

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, zarko@kinetics.nsc.ru

**ТНО Оборона, сохранность и безопасность, 2280 AA Райсвик, Нидерланды, keizers@pml.tno.nl

Представлены результаты моделирования структуры пламени HNF. На основе анализа литературных данных по термическому разложению и горению HNF сделан вывод о протекании процесса диссоциативного испарения HNF по каналу $\text{HNF}_{liq} \rightarrow (\text{N}_2\text{H}_4)_g + (\text{HC}(\text{NO}_2)_3)_g$. При моделировании структуры пламени рассмотрен детальный кинетический механизм, состоящий из 47 компонентов и 283 элементарных реакций. Его составными частями являются механизмы разложения гидразина $(\text{N}_2\text{H}_4)_g$ и тринитрометана $(\text{HC}(\text{NO}_2)_3)_g$ (нитроформа, NF_g), поступающих с поверхности горения по каналу диссоциативного испарения. В процессе моделирования рассмотрены различные каналы разложения NF_g с участием радикалов $\text{HC}(\text{NO}_2)_2$, HCNO_2 , $\text{HC}(\text{O})\text{NO}_2$. Расчеты структуры пламени HNF выполнены при давлениях 0.4, 1 и 5 атм с использованием данных по составам продуктов на поверхности горения, соответствующим развитой реакции в конденсированной фазе и согласованным с химическим составом и энтальпией образования HNF. Как следует из расчетов, газофазная реакция нитроформа с гидразином (и частично с аммиаком) обеспечивает в зоне пламени, прилегающей к поверхности горения, повышение температуры от ее значения на поверхности до ≈ 1300 К. Дальнейший рост температуры в пламени связан с реакцией в смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3/\text{NO}/\text{NO}_2/\text{HNO}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{HCNO}/\text{HCN}$. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по тепловой и химической структуре пламени HNF.

Ключевые слова: нитроформат гидразина, структура пламени, кинетика, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Нитроформат гидразина (HNF, $\text{N}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_3$) представляет интерес как потенциальный окислитель для высокоэнергетических твердых ракетных топлив с экологически чистыми продуктами сгорания. Обширная библиография по термическому разложению и горению HNF приведена в [1]. Однако, несмотря на значительные усилия, процессы в зоне пламени, примыкающей к поверхности горения, малоизучены. Кинетика термического разложения HNF исследовалась в [2] при температуре $T = 70 \div 100$ °С, что ниже температуры плавления используемых образцов ($125 \div 126$ °С). Разложение сопровождалось интенсивным самоускорением. Основными конечными продуктами разложения были N_2 , N_2O , CO_2 и конденсирующиеся продукты, главным образом вода. Одним из основных продуктов окисления гидразина при распаде HNF является аммиак [2], и, следовательно, на первой стадии накапли-

вается аммониевая соль нитроформа ANF ($\text{NH}_4\text{C}(\text{NO}_2)_3$). Состав газообразных продуктов разложения на второй стадии соответствует составу продуктов при распаде ANF (N_2 , N_2O , CO_2 и конденсирующиеся продукты). Зависимость скорости разложения HNF от степени заполнения реакционного сосуда m/V [2] указывает на возможность диссоциации соли на гидразин (N_2H_4) и нитроформ (NF , $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$). Кинетика термического разложения солей гидразония (нитрата, йодида, хлорида и азиды гидразония — $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, $\text{N}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$) в жидкой фазе исследована в [3]. Согласно [3] термический распад исследованных соединений идет через равновесную диссоциацию на гидразин и соответствующую кислоту, а скорость реакции определяется скоростью разложения продуктов диссоциации. Термическое разложение HNF в жидкой фазе исследовано в [4] с использованием методики фурье-спектроскопии при быстром нагреве до заданной температуры (Tjump/FTIR Spectroscopy) в среде Ar при давлении $p = 5 \div 7$ атм в интервале температур $130 \div 400$ °С. Температура плавления

Н. Keizers.

TNO Defence, Security and Safety, 2280 AA Rijswijk, Netherlands.

исследуемых образцов равнялась 123 °С. При $T = 130 \div 260$ °С в газовой фазе обнаружены $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$, N_2H_4 , N_2O , H_2O , CO и аэрозоли ANF . Аэрозоли HNF не обнаружены. Наличие N_2H_4 и NF указывает на протекание процесса испарения по диссоциативному каналу $\text{HNF}_{liq} \rightarrow (\text{N}_2\text{H}_4)_g + \text{NF}_g$. При $T > 260$ °С дополнительно обнаружены CO_2 и NO . Термический распад нитроформа в газовой фазе исследовался в [5]. При $T < 170$ °С и начальном давлении NF выше 20 Торр распад нитроформа протекает с ускорением и имеет отчетливо выраженный период индукции. Добавление NO и NO_2 значительно увеличивает скорость распада NF , при этом полностью исчезает период индукции. С учетом этого факта ускорение реакции объясняется каталитическим действием продуктов распада NO и NO_2 . Согласно данным, приведенным в [5], нитроформ при распаде в газовой фазе имеет параметры, характерные для мономолекулярного радикального распада полинитросоединений $\text{RNO}_2 \rightarrow \text{R}^* + \text{N}^*\text{O}_2$. Реакция разложения NF в газовой фазе протекает по уравнению первого порядка. Для нее в интервале $T = 180 \div 200$ °С получены кинетические параметры: $E = 41 \div 43.9$ ккал/моль, $\log A = 15.32 \div 16.69$ с⁻¹. Результаты термодинамических исследований структуры волны горения HNF и их анализ изложены в [6–8]. В этих работах профили температуры измерены с помощью вольфрам-рениевых термопар толщиной 7 и 20 мкм в диапазоне $p = 0.04 \div 2$ МПа. Плотность образцов HNF равнялась $1.75 \div 1.76$ г/см³, средняя плотность образцов с встроенной термопарой — 1.74 г/см³ (≈ 94 % TMD). Профили температуры, измеренные при $p = 0.04, 0.1$ и 0.5 МПа, приведены в [8]. Значения температуры поверхности T_s в работе [6] превышают аналогичные из [1, 9]. Согласно термодинамическим измерениям [6, 9] в конденсированной фазе протекает экзотермическая реакция. В газовой фазе наблюдаются две зоны пламени [6, 8]. При возрастании давления от 0.4 до 5 атм температура в первой зоне возрастает от значения T_s до $(1320 \pm 70) \div (1470 \pm 114)$ К [8]. За первой зоной расположена область слабого повышения температуры, которая наиболее отчетливо прослеживается при низких давлениях и практически исчезает при $p = 2$ МПа. Далее температура вновь резко возрастает до $(2300 \pm 25) \div (2715 \pm 30)$ К. Адиабатическая

Таблица 1

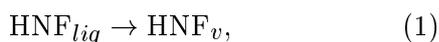
x , мм	0.35	1.2	2	4	Источник
T , К	1800 ÷ 1900	2766	—	—	[13, 14]
	—	≈2100	≈2200	≈2300	[12]
	—	—	≈2300	≈2700	[1]
	2166 ÷ 2650	—	—	—	[8, 15]

температура пламени увеличивается с ростом давления от 2688 до 2890 К. Согласно измерениям профилей температур [8] поток тепла из газовой фазы в конденсированную при низких давлениях не является определяющим.

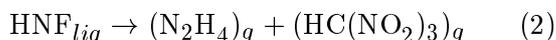
С учетом данных [2, 4, 10] в [7, 8] предложен механизм химических процессов в жидкой [7] и газовой [8] фазах. Экспериментально химическая структура пламени HNF наиболее полно исследована в [11–14]. Методом PLIF (планарной лазер-индуцированной флуоресценции) получены профили концентраций OH , NH , CN [12]. Профили концентраций возбужденных частиц NH_2^* и CH^* получены обработкой изображений пламени, зарегистрированных через интерференционные фильтры. Мольная доля NO , определенная на основе измерения поглощения в ультрафиолетовой области (UV — visible absorption), равна приблизительно 0.19 около поверхности горения и убывает до ≈ 0.14 на расстоянии $1 \div 2$ мм от нее. В [14] отмечается, что приведенные в [12] значения температуры, измеренные по спектрам радикала OH , полученным методом PLIF, дают заниженные значения температуры. В [13] методом рамановской спектроскопии в пламени HNF в отдельных точках найдены оценочные значения мольных долей H_2O и N_2 . По полученным спектральным данным для N_2 в [13] на основе анализа формы рамановских пиков N_2 рассчитано значение температуры $T = 1800$ К в точке $x = 0.35$ мм. Форма рамановского пика N_2 в точке $x = 1.2$ мм соответствует температуре $T = 2766$ К. (Здесь и ниже x — расстояние до поверхности горения.) Значения температуры, полученные в пламени HNF при $p = 1$ атм различными авторами, характеризуются значительным разбросом (табл. 1).

Данные [1, 12–14] получены оптическими методами, данные [8, 15] — термодинамическими. Согласно [1] ошибки измерения температуры достигают 13 %. Данные [8, 15] характеризуются

ся значительным разбросом, точность измерений [12–14] неизвестна. В экспериментах [1, 17] по термическому разложению HNF при низком давлении в продуктах разложения обнаружен желтый конденсат. Абсорбционный спектр раствора конденсата в воде содержал два максимальных пика с длиной волны 228 и 350 нм и был сопоставлен со спектром раствора HNF в воде. Обнаружено сходство спектров (отношение пика с длиной волны 350 нм к пику с длиной волны 228 нм в абсорбционных спектрах оказалось одинаковым). Согласно [1] это указывает на то, что часть HNF испаряется или покидает поверхность образца в виде частиц. Этот вывод противоречит данным [4], где HNF в газовой фазе не обнаружен, но наблюдались N_2H_4 и $HC(NO_2)_3$. Следует заметить, что наличие конденсата не является бесспорным доказательством испарения HNF по каналу



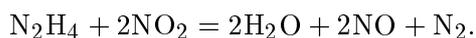
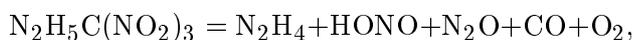
так как возможен процесс диссоциативного испарения по каналу



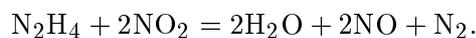
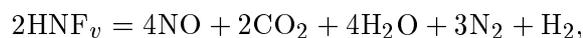
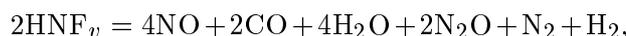
с последующей рекомбинацией продуктов диссоциации на стенках рабочей камеры в условиях более низких температур. Очевидно, что для идентификации состава конденсата необходимо провести более полное сопоставление абсорбционных спектров. Отметим также, что для органических солей, к классу которых относится HNF, характерен диссоциативный канал испарения [10].

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАМЕНИ HNF

Результаты расчетов процессов в волне горения HNF на основе различных моделей приведены в [1]. В наиболее полной модели расчет структуры волны горения проводится в одномерной постановке в изобарическом приближении на основе законов сохранения массы и энергии. В жидкой фазе учитываются брутто-стадии разложения HNF:



Вместе с разложением происходит испарение HNF по каналу (1) и далее процесс протекает в газовой фазе. Для описания процессов в газовой фазе используется кинетический механизм, состоящий из 207 стадий и 39 компонентов. В его основе лежат реакции из механизма [16], дополненные брутто-стадиями разложения пара HNF, нитроформа и гидразина:



Первая брутто-стадия разложения пара HNF соответствует низкотемпературному режиму, вторая — высокотемпературному. Процессы разложения гидразина и нитроформа описываются в [1] брутто-стадиями, что делает модель горения HNF [1] малоприменимой для детализации химических процессов, необходимой при разработке новых топлив с наперед заданными свойствами. Согласно расчетам [1] при $p = 1$ атм более 90 % HNF испаряется с поверхности горения. В альтернативных каналах разложения предполагается, что значительная часть HNF разлагается в жидком подповерхностном слое. Как следует из экспериментальных данных, для большинства современных энергетических материалов экзотермические реакции в конденсированной фазе играют заметную роль. Аналогичные результаты для HNF получены в [6, 9]. К сожалению, эти данные ограничены. Поэтому полезен анализ экспериментальных данных [1] по сублимации HNF. Согласно [1] уравнение для равновесного давления продуктов сублимации HNF в интервале температур $34.4 \div 67.7$ °C имеет вид

$$p_{eq} = \text{const} \cdot \exp(-C/RT), \quad (3)$$

$$C = 23\,145 \text{ ккал/кмоль}.$$

Если сублимация протекает по диссоциативному механизму $HNF_s \rightarrow (N_2H_4)_g + (HC(NO_2)_3)_g$, то наклон кривой $\ln p_{eq}(z)$, $z = 1/T$ (равновесного давления продуктов сублимации к оси Oz) равен $d(\ln p_{eq})/dz = -\Delta H/2R$. Здесь ΔH — тепловой эффект реакции. Литературные данные по энтальпии образования нитроформа характеризуются разбросом: $\Delta H_f^0(NF_g) = -0.2 \div 0.5$ ккал/моль

[18] (5.8 ккал/моль [19]). Тепловой эффект реакции, вычисленный с учетом теплоемкостей компонентов при значениях энтальпий образования $\Delta H_f^0(\text{HNF}_s) = -18\,340$ ккал/моль, $\Delta H_f^0(\text{NF}_g) = 5\,000$ ккал/моль, $\Delta H_f^0((\text{N}_2\text{H}_4)_g) = 22\,745$ ккал/моль, равен 46 124 и 46 294 ккал/моль при $T = 307$ и 341 К соответственно. Близость величины C в уравнении (3) к величине $\Delta H/2 = 23\,062 \div 23\,147$ ккал/моль указывает на канал диссоциативной сублимации HNF . В случае протекания процесса сублимации по каналу $\text{HNF}_s \rightarrow \text{HNF}_v$ наклон кривой равновесного давления продуктов сублимации равен $d(\ln p_{eq})/dz = -\Delta H/R$. Согласно оценочным данным работы [1], полученным квантово-химическим полуэмпирическим методом МОРАС, энтальпия образования пара (молекулярного комплекса) равна $\Delta H_f^0(\text{HNF}_v) = -13\,600$ ккал/моль. С учетом полученного значения $\Delta H_f^0(\text{HNF}_v)$ тепловой эффект реакции равен $\Delta H = 4.74$ ккал/моль, что значительно отличается от величины $C = 23\,145$ ккал/моль из (3). Таким образом, имеющиеся оценочные данные не подтверждают протекание процесса сублимации по каналу (1). Необходимо отметить, что погрешность определения величины $\Delta H_f^0(\text{HNF}_v)$ неизвестна. Однако небольшая теплота сублимации (4.74 ккал/моль) косвенно указывает на значительную погрешность в определении $\Delta H_f^0(\text{HNF}_v)$. Приведенные оценки косвенно свидетельствуют в пользу диссоциативного канала испарения HNF . Для строгого обоснования канала испарения необходимы более детальные измерения равновесного давления и определение состава продуктов газификации.

В настоящей работе рассмотрен альтернативный предложенному в [1] механизм процессов в пламени HNF . Считается, что горение HNF протекает в смешанном режиме: часть HNF экзотермически разлагается в конденсированной фазе, другая часть испаряется по каналу (2); скорость горения определяется химическими процессами как в конденсированной, так и газовой фазе. Одним из промежуточных продуктов разложения конденсированной фазы является аммониевая соль нитроформа $\text{NH}_4\text{C}(\text{NO}_2)_3$ [2, 4], испаряющаяся по каналу



В газовую фазу с поверхности горения посту-

пают N_2H_4 , NH_3 , $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ в соответствии с каналами (2), (4), а также продукты термического разложения конденсированной фазы [2–4]. Однако достаточно полные данные по составу смеси на поверхности горения отсутствуют. Применительно к горению HNF малоизученными являются процессы в зоне пламени, примыкающей к поверхности горения, связанные с разложением N_2H_4 и $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$. При моделировании структуры пламени рассмотрен детальный кинетический механизм, содержащий 47 компонентов: O , O_2 , H , H_2 , OH , H_2O , HO_2 , N , N_2 , N_2O , HNO , NH_3 , NH_2 , NO , NO_2 , N_2H , NH , N_2H_2 , H_2O_2 , HNO_2 , HNO_3 , NO_3 , H_2NO , N_2H_3 , N_2H_4 , CO , CO_2 , HCO , H_2CO , CN , HCN , HNC , CNO , NCO , NCN , C_2N_2 , HNCO , HOCN , HCNO , $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$, $\text{HC}(\text{NO}_2)_2$, HCNO_2 , $\text{HC}(\text{O})\text{NO}_2$, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{N}(\text{O})\text{OH}$, $\text{C}(\text{NO}_2)\text{N}(\text{O})\text{OH}$, $\text{C}(\text{NO}_2)\text{NO}$, $\text{HC}(\text{O})\text{NO}$ — и 283 обратимые реакции. Рассмотрены лишь мономолекулярные каналы разложения нитроформа и его фрагментов. За исключением реакции $\text{HC}(\text{NO}_2)_3 = \text{HC}(\text{NO}_2)_2 + \text{NO}_2$, константы скоростей реакций с участием $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ и его фрагментов неизвестны. Расчеты выполнены в предположении, что при разложении нитроформа контролирующей является реакция диссоциации нитроформа $\text{HC}(\text{NO}_2)_3 = \text{HC}(\text{NO}_2)_2 + \text{NO}_2$ или его изомера $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{N}(\text{O})\text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{C}(\text{NO}_2)\text{N}(\text{O})\text{OH}$. Расчеты проведены на основе численного метода [20]. Для расчета стационарной структуры пламени при заданном давлении задавались экспериментальные значения массовой скорости горения, а также мольные доли компонентов и температура на поверхности горения. На «горячей» границе (вдали от поверхности горения) для искомым функций задавались условия экстраполяции типа. Вследствие отсутствия экспериментальных данных оценочные значения мольных концентраций на поверхности горения рассчитывались на основе законов сохранения энергии и химических элементов без учета тепловых и диффузионных потоков. Количество наборов, состоящих из температуры и мольных долей и согласованных с законами сохранения, велико. Однако при наличии дополнительных ограничений, следующих из экспериментальных данных по распределению температуры или мольных долей в пламени, оно может быть значительно сокращено. Ниже приведены наборы, полученные с учетом экспериментальных данных [8, 12], используемые при расчете струк-

туры пламени HNF в качестве граничных на поверхности горения:

Набор 1

$T_s = 623$ К:

H ₂ O	N ₂	N ₂ O	NH ₃	NO
0.252	0.0259	0.155	0.05	0.216
NO ₂	HNO ₂	N ₂ H ₄	CO	CO ₂
0.0375	0.0125	0.05	0.05	0.025
H ₂ CO	HCN	HCNO	NF	
0.0063	0.0015	0.067	0.05	

Набор 2

$T_s = 620$ К:

H ₂ O	N ₂	N ₂ O	NH ₃	NO
0.180	0.0026	0.155	0.075	0.205
NO ₂	HNO ₂	N ₂ H ₄	CO	CO ₂
0.05	0.05	0.075	0.0625	0.05
H ₂ CO	HCN	HCNO	NF	
0.0057	0.0054	0.0333	0.05	

Энтальпия смеси, рассчитанная по наборам 1 и 2, равна соответственно -100.26 и -100.84 ккал/кг, что хорошо согласуется с энтальпией образования HNF, равной (-100.2 ± 1.4) ккал/кг [21]. Температура поверхности горения лежит в пределах разброса экспериментальных данных ($T_s = (615 \pm 11)$ К [8]), полученных при $p = 1$ атм. Наборы 1 и 2 соответствуют интенсивному протеканию реакции в конденсированной фазе.

При изучении механизма реакции были

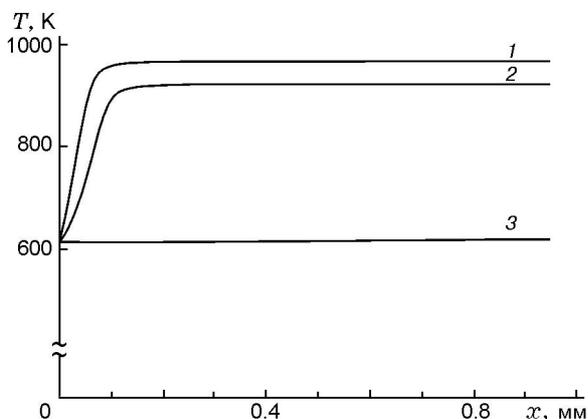
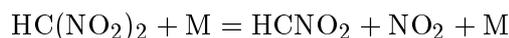


Рис. 1. Распределение температуры в пламени $0.9N_2/0.1NF$:

$p = 1$ атм, $T_s = 615$ К, $m = 1.232$ кг/(м²·с); 1–3 — расчет по схемам 1–3 соответственно

рассмотрены различные детальные кинетические схемы разложения нитроформа с участием частиц $HC(NO_2)_3$, $HC(NO_2)_2$, $HCNO_2$, $HC(O)NO_2$, $C(NO_2)_2N(O)OH$, $C(NO_2)N(O)OH$, $C(NO_2)NO$, $HC(O)NO$, соответствующие брутто-стадиям $HC(NO_2)_3 = OH + CNO + 2NO_2$ и $HC(NO_2)_3 = HCO + NO + 2NO_2$. Отдельные компоненты и элементарные стадии обсуждались в [5, 8, 10] или были приняты по аналогии с [22], где рассмотрены возможные механизмы разложения различных солей нитроформа в конденсированной фазе. Среди рассмотренных схем разложения NF можно выделить три группы, содержащие начальные стадии разложения NF



и различные конечные стадии. Характерными представителями групп являются:

схема 1:

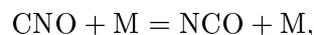
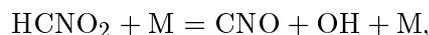


схема 2:

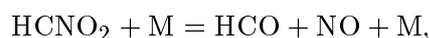
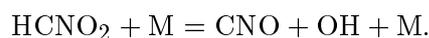


схема 3:



С учетом этих схем были проведены тестовые расчеты структуры пламени в смеси N_2/NF . Начальная температура $T_s = 615$ К и массовый расход $m = 1.232$ кг/(м²·с) в расчетах соответствовали условиям горения HNF при $p = 1$ атм. При граничных значениях мольной доли NF $0.05 \leq \alpha_{NF} \leq 0.5$ происходило экзотермическое разложение нитроформа. При полном разложении NF продуктами горения в основном были O_2 , H_2O , N_2 , N_2O , NO , NO_2 , HNO_2 , CO , CO_2 . Однако температура и значения мольных долей O_2 , NO , N_2O , HNO_2 в точке полного разложения нитроформа, полученные на основе указанных схем, значительно различаются (рис. 1, 2). При $0.05 \leq \alpha_{NF} \leq 0.5$ скорость разложения NF, температура в точке полного разложения NF и конечная температура максимальны при разложении по схеме 1 и минимальны при разложении по схеме 3. При начальной концентрации $0.9N_2/0.1NF$ и

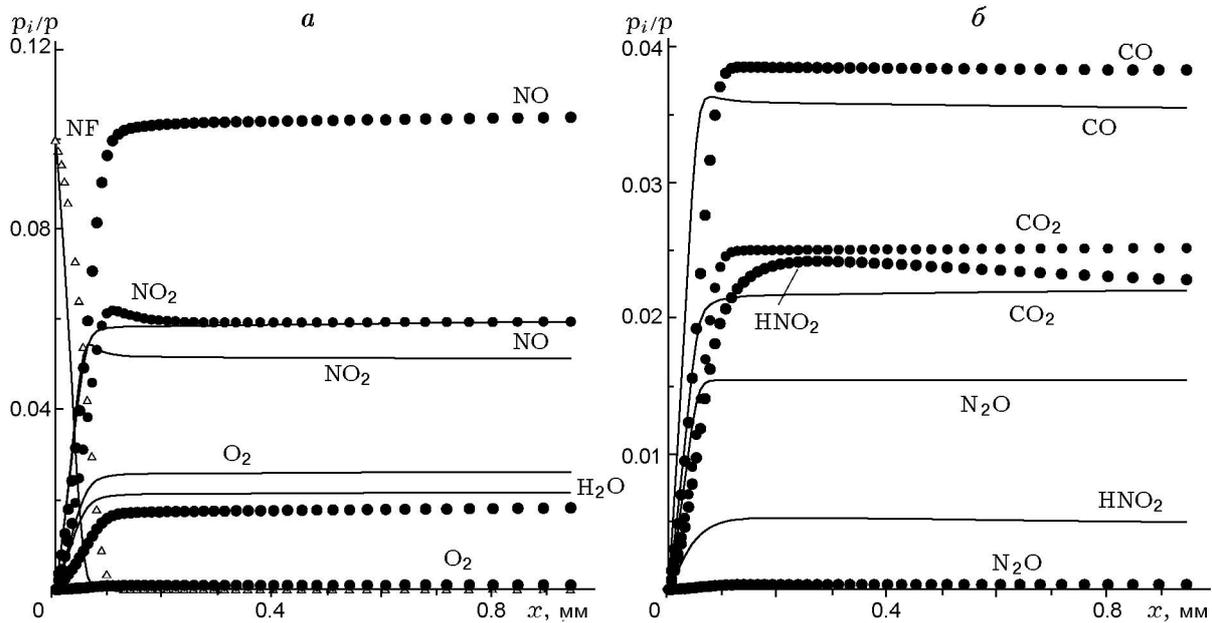
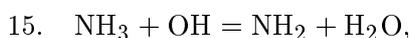


Рис. 2. Распределение мольных долей компонентов в пламени $0.9N_2/0.1NF$:
 $p = 1$ атм, $T_s = 615$ К, $m = 1.232$ кг/(м²·с), линии — расчет по схеме 1, точки — расчет по схеме 2

схеме 3, равно как и при $0.95N_2/0.05NF$ и схеме 2, смесь не воспламеняется на расстоянии $x = 1$ мм. Отсутствие экспериментальных данных и данных по константам скоростей не позволяет оценить степень соответствия рассмотренных схем разложения NF реальным процессам. Отметим, что способность нитроформа к испарению и значительная стабильность продуктов горения NF дают возможность исследования процесса пиролиза газообразного нитроформа в проточном реакторе с целью изучения механизма разложения NF в условиях, более благоприятных по сравнению с существующими в пламени HNF.

Тестирование схем 1–3 было проведено также при $p = 1$ атм на основе набора 1 и экспериментальных данных [8]. Рассчитанные на основе схем 2 и 3 градиенты температуры на поверхности горения оказались на порядок меньше экспериментальных, поэтому все приводимые ниже расчеты выполнены с использованием схемы 1. Расчеты структуры пламен выполнены при $p = 0.4, 1$ и 5 атм. Результаты расчетов сильно зависят от значений констант скоростей реакций



(номера соответствуют элементарным реакциям в полном механизме). Там, где специально

не оговорено, в расчетах используются известные из литературных источников значения констант $K_{15} = 2 \cdot 10^3 T^{2.04} \exp(-566/RT)$ и $K_{225} = 1.5 \cdot 10^4 T^{1.3} \exp(765/RT)$. В целях сравнения используется также известное из литературных источников значение $K_{15} = 8 \cdot 10^5 T^{1.05} \exp(-700/RT)$. Градиент температуры у поверхности горения сильно зависит от константы скорости реакции $CNO + M = NCO + M$. Результаты расчетов приведены ниже и сопоставлены с экспериментальными данными [8, 11–15]. Необходимо заметить, что объем доступных экспериментальных данных ограничен и характеризуется большим разбросом. Корректное сравнение расчетных и экспериментальных профилей температуры в высокотемпературной зоне затруднено из-за горения термопар в пламени HNF. По этой причине затруднительно адекватно обработать показания термопар при $T > 1300 \div 1500$ К. Погрешность определения температуры, вносимая процессом горения термопар, неизвестна. Поэтому перегибы на экспериментальных профилях температуры и ее большие градиенты в высокотемпературной зоне могут быть обусловлены как двустадийностью химического процесса, так и процессом горения термопар. При $p = 0.4$ и 1 атм легко достигается хорошее совпадение

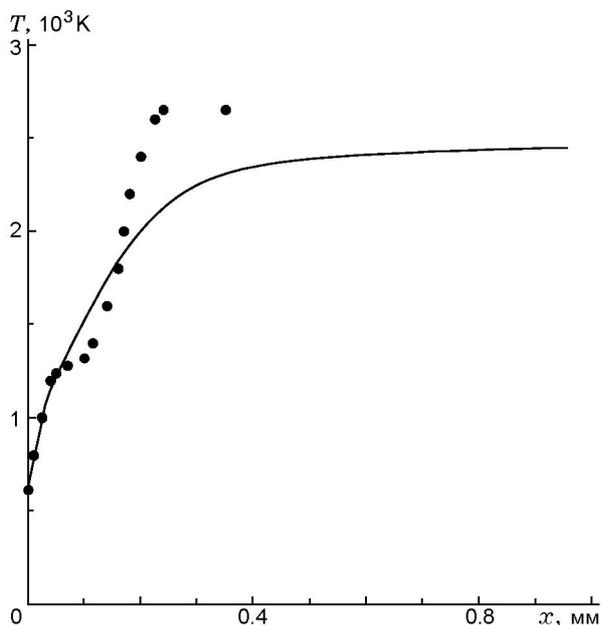


Рис. 3. Распределение температуры в пламени HNF:

$p = 1$ атм, $T_s = 623$ К, $m = 1.232$ кг/(м²·с), набор 1; точки — эксперимент [8]

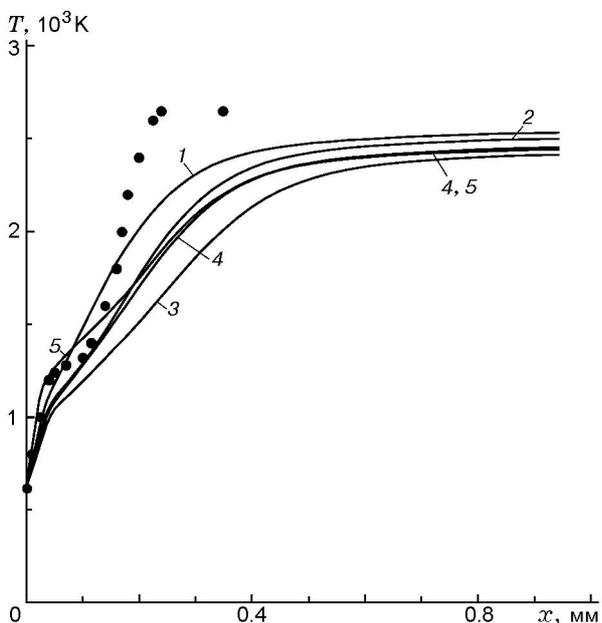


Рис. 4. Распределение температуры в пламени HNF при вариации констант и граничного состава:

$p = 1$ атм, $T_s = 623$ К, $m = 1.232$ кг/(м²·с), набор 1; точки — эксперимент [8]; 1 — $\alpha_{\text{NH}_3} = 0$, $\alpha_{\text{HCN}} = 0.0515$, 2 — $\alpha_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0$, $\alpha_{\text{HCN}} = 0.0515$, 3 — $\alpha_{\text{NH}_3} = 0$, $\alpha_{\text{HCN}} = 0.0257$, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.278$, 4 — $K_{15} = 8 \cdot 10^5 T^{1.05} \exp(-700/RT)$, 5 — $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.202$, $\alpha_{\text{NF}} = 0.1$, $K_{15} = 8 \cdot 10^5 T^{1.05} \exp(-700/RT)$, $A_{225} = 1.1 \cdot 10^4$

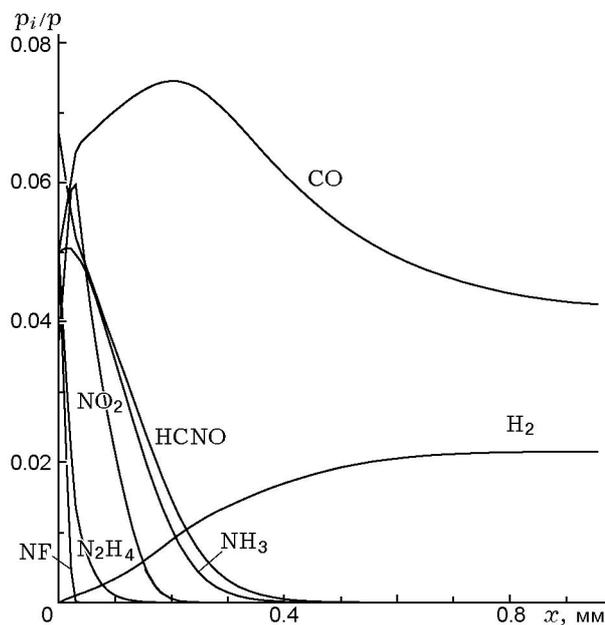


Рис. 5. Расчетные профили молярных долей компонентов в пламени HNF:

$p = 1$ атм, $T_s = 623$ К, $m = 1.232$ кг/(м²·с), набор 1

расчетных профилей с экспериментальными в прилегающей к поверхности горения зоне пламени. Однако в высокотемпературной зоне пламени экспериментальные значения градиентов температуры превышают расчетные. Расхождения могут быть обусловлены как несовершенством кинетического механизма и граничных составов на поверхности горения, так и погрешностями экспериментальных данных, связанными, в частности, с процессом горения термопар. Необходимо отметить, что перегиб на экспериментальном температурном профиле исчезает при $p = 5$ атм, а расчетные температурные профили хорошо согласуются с экспериментальным. Распределение температуры и компонентов в пламени HNF при $p = 1$ атм представлено на рис. 3–7. В расчетах на поверхности горения задавался набор 1. Массовый расход $m = 1.232$ кг/(м²·с) соответствовал экспериментальному [8]. Дисбаланс по элементам в сечении $x \approx 1$ мм не превышает 1.5 %. Дисбаланс по энергии составляет 28 % (конвективный поток энергии mH в условиях эксперимента при начальной температуре образца 298 К и $\Delta H_0^f = -18340$ кал/моль равен $-5.17 \cdot 10^5$ Дж/(м²·с), расчетное значение $mH = -6.61 \cdot 10^5$ Дж/(м²·с)). Дисбаланс по энергии может быть значительно уменьшен

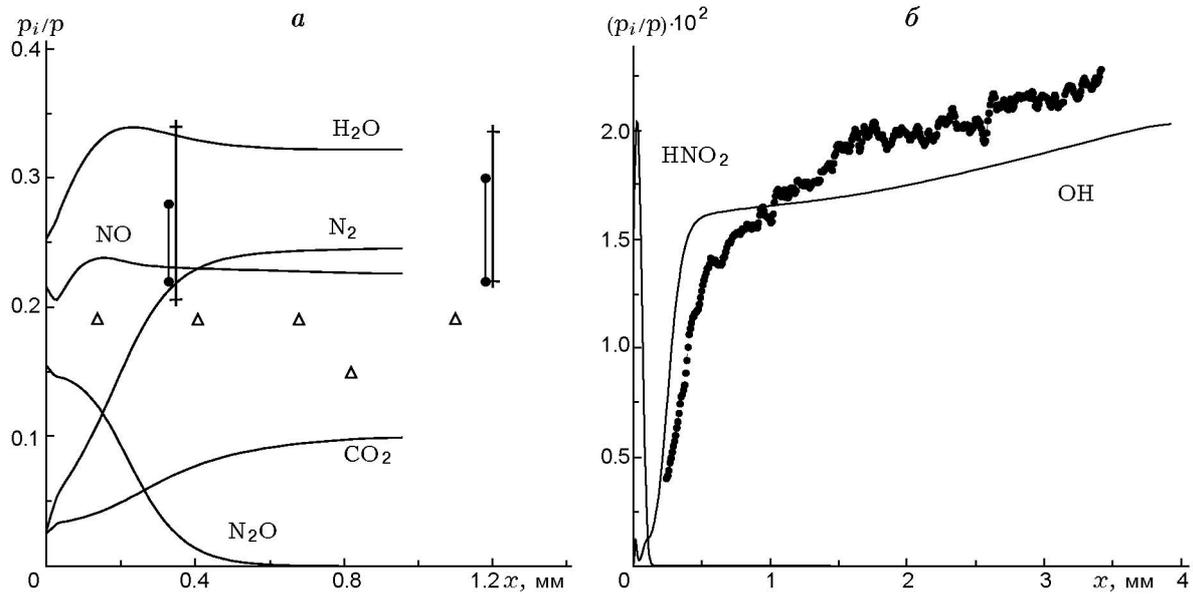


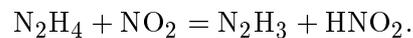
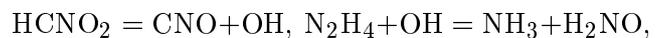
Рис. 6. Распределение мольных долей компонентов в пламени HNF:

$p = 1$ атм, $T_s = 623$ К, $m = 1.232$ кг/(м²·с), набор 1; а: • — H₂O [11], + — N₂ [11, 14] (погрешность экспериментальных данных указана по [14]), Δ — NO, эксперимент [11, 14]; б: точки — эксперимент [12, 14]

(при некотором увеличении дисбаланса по элементам) при небольшой вариации состава на поверхности горения, в основном в результате уменьшения мольной доли H₂O или CO₂. Распределение температуры при вариации констант скоростей и граничного состава из набора 1 приведено на рис. 4. Кривые 1–3 соответствуют вариации состава из набора 1, кривые 4, 5 — вариации состава и констант скоростей реакций 15 и 225. Сильное влияние на распределение температуры в высокотемпературной зоне пламени оказывает величина мольной доли HCN (кривые 1, 3), а также HCNO. В отдельных случаях удается получить четко выраженный двустадийный профиль температуры. Однако во всех случаях в высокотемпературной зоне градиент температуры в расчетах меньше экспериментального [8]. Расчетные значения температуры в высокотемпературной зоне меньше экспериментальных значений [8], но превышают экспериментальные значения [1, 12–14]. Это косвенно указывает на процесс горения термопар.

Многостадийность химического процесса в пламени обусловлена сложной структурой молекулы HNF и большим разнообразием продуктов ее разложения (рис. 5, 6). Реакция нитроформа с гидразином (и частично с аммиаком) обеспечивает в прилегающей к поверхно-

сти горения зоне пламени повышение температуры от значения T_s до ≈ 1300 К. Дальнейший рост температуры связан с реакцией в смеси H₂O/N₂/N₂O/NH₃/NO/NO₂/HNO₂/CO/CO₂/HCNO/HCN. Нитроформ и гидразин разлагаются в основном по схеме



Сопоставление расчетных профилей концентраций с экспериментальными [11, 12, 14] приведено на рис. 6, 7. В целом расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Расчетные ($x = 0.359$ мм) и экспериментальные [13] ($x = 0.35$ мм) значения мольных долей компонентов, содержащих элементы Н и N, приведены в табл. 2. В расчете дисбаланс по элементам О, Н, N, С в сечении $x = 0.359$ мм не превышает соответственно 1.4, 0.9, 1.4 и 1.8 %. Величина β , равная отношению количества элемента Н к количеству элемента N, для HNF равна 1. В расчете в указанном сечении $\beta = 0.977$. Экспериментальные

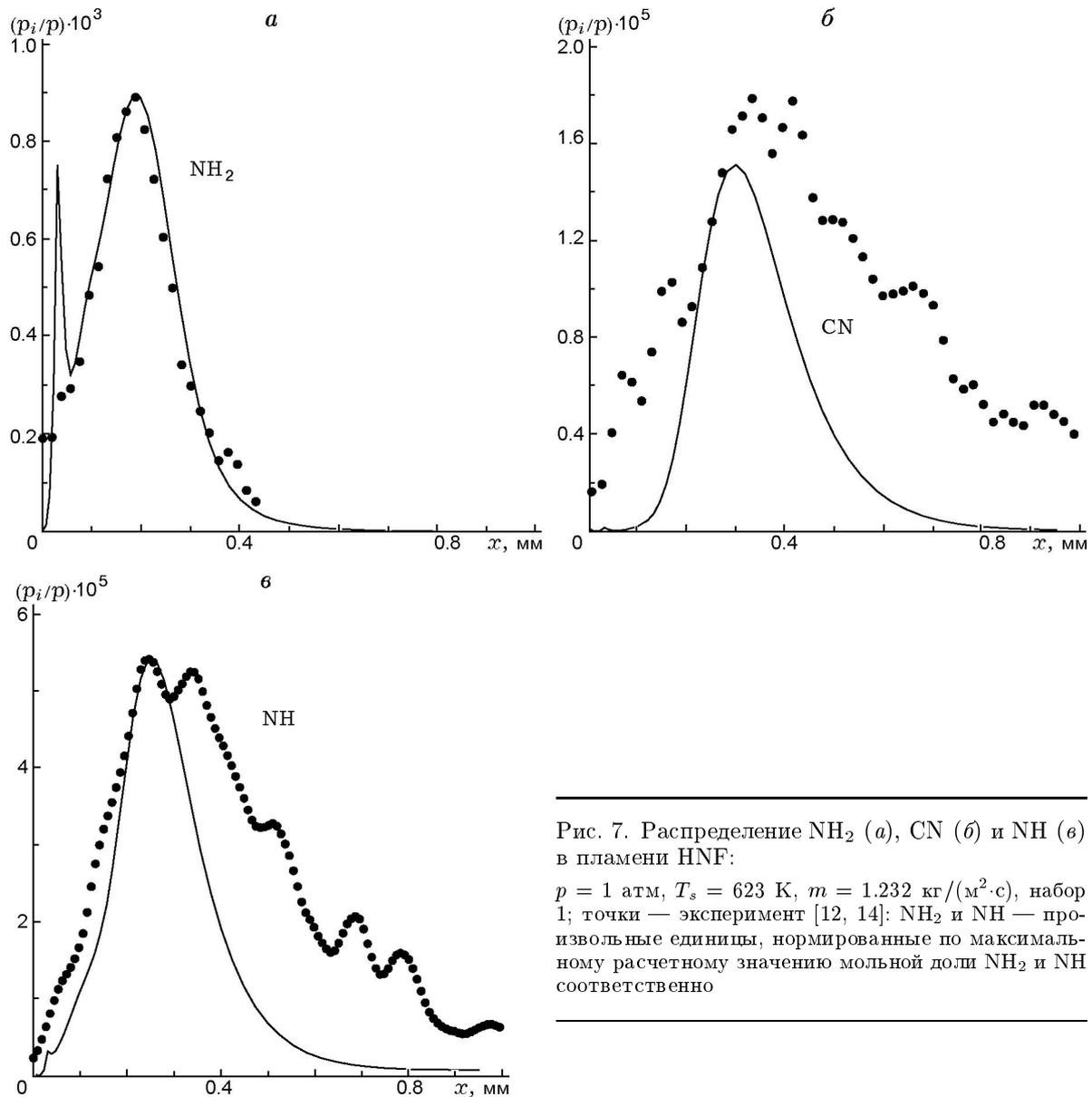


Рис. 7. Распределение NH_2 (а), CN (б) и NH (в) в пламени HNF :

$p = 1$ атм, $T_s = 623$ К, $m = 1.232$ кг/(м²·с), набор 1; точки — эксперимент [12, 14]; NH_2 и NH — произвольные единицы, нормированные по максимальному расчетному значению мольной доли NH_2 и NH соответственно

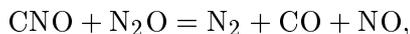
значения мольных долей H , H_2 , N_2O неизвестны. Полагая их равными расчетным, для экспериментальных данных в сечении $x = 0.35$ мм получаем $\beta \approx 0.542$. Таким образом, при принятых значениях мольных долей H , H_2 , N_2O дисбаланс по элементам в эксперименте большой. Существенное отличие экспериментальных значений β от 1 заставляет сомневаться в значении температуры в точке $x = 0.35$ мм, вычисленном в [13] на основе формы рамановского спектра N_2 . Кроме того, в отличие от экспериментальных данных [13] при возрастании x в диапазоне $0.35 \div 1.2$ мм расчетная мольная доля H_2O слабо меняется, в то время как в

эксперименте значительно растет — от 0.22 до 0.30. Позднее был проведен критический анализ [14] экспериментальных данных [11–13], даны оценки погрешностей экспериментальных данных для H_2O и N_2 . На рис. 6, а разброс экспериментальных данных приведен по уточненным количественным данным [14], несколько отличающимся от данных [11, 12]. Для уточненных данных [14] по H_2O и N_2 получено более полное совпадение расчета с экспериментом (рис. 6, а). Расчетные данные по концентрациям NO , OH , NH_2 , NH , CN приведены вместе с экспериментальными [14] на рис. 6, 7. Расчетные профили концентраций оксида азота и

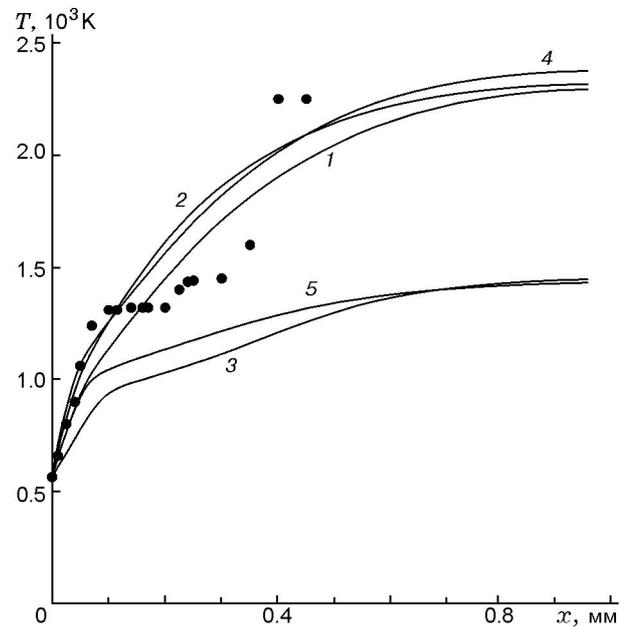
Таблица 2

Компонент	α_{calc}	α_{exp}
H	0.00393	—
H ₂	0.01514	—
OH	0.01375	0.01
H ₂ O	0.3337	0.22
N ₂	0.2208	0.34
N ₂ O	0.0227	—
NO	0.23	0.161

радикала OH хорошо согласуются с экспериментальными (рис. 6). Узость зоны разложения азотистой кислоты HNO₂ затрудняет ее экспериментальное обнаружение (рис. 6, б). Первый максимум на расчетном профиле концентрации NH₂ (рис. 7, а) обусловлен разложением гидразина. Второй максимум связан с разложением аммиака. Сопоставление расчетных данных с экспериментальными на рис. 7, а носит формальный характер. Согласно [14] белесая зона, наблюдаемая в эксперименте [12], обусловлена предположительно хемилюминисценцией возбужденной частицы NH₂^{*}. Но количественное соответствие между NH₂ и NH₂^{*} неизвестно. Максимальное значение мольной доли CN и положение максимумов мольных долей CN и NH относительно поверхности горения хорошо согласуются с экспериментальными (рис. 7, б, в). Однако распад CN и NH в расчете происходит несколько быстрее, чем в эксперименте. Выход CN в расчете зависит от соотношения констант скоростей реакций



и снижается с уменьшением константы скорости реакции CNO = NCO. Выход CN зависит также от значений констант скоростей других стадий и мольных долей HCN и HCNO на поверхности горения. Расчетные значения мольных долей CN у поверхности горения меньше экспериментальных. Однако, как отмечено в [14], точность измерений CN у поверхности горения неизвестна вследствие трудностей определения координаты поверхности при горении реальных образцов с конечной шероховатостью поверхности горения. Как следует из тестовых расчетов, совпадение расчетных и экспериментальных профилей CN может быть улучшено

Рис. 8. Распределение температуры в пламени HNF при $p = 0.4$ атм:

$T_s = 565$ К, $m = 0.528$ кг/(м²·с); точки — эксперимент [8]; 1 — состав 2; 2 — состав 2, $K_{15} = 4 \cdot 10^3 T^{2.04} \exp(-566/RT)$; 3 — состав 1; 4 — модифицированный состав 1; 5 — модифицированный состав 1, $K_{15} = 8 \cdot 10^5 T^{1.05} \exp(-700/RT)$

за счет вариации констант скоростей и граничных условий на поверхности горения. При расчете структуры пламени при $p = 0.4$ атм на поверхности горения задавались значения $T_s = 565$ К и $m = 0.528$ кг/(м²·с), близкие к экспериментальным [8], и составы из наборов 1 и 2. Данные расчетов приведены на рис. 8. Кривые 4 и 5 соответствуют модифицированному составу 1 (в наборе 1 принято $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.232$, $\alpha_{\text{NO}_2} = 0.0075$, $\alpha_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0.075$, $\alpha_{\text{NF}} = 0.075$). Из рисунка видно, что на результаты расчета сильное влияние оказывают константа скорости реакции $15 \text{ NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и вариация состава. Результаты расчета структуры пламени HNF при $p = 5$ атм в зависимости от значения K_{15} приведены на рис. 9. В расчетах в качестве граничного на поверхности горения задавался состав из набора 1; $T_s = 680$ К и $m = 5.28$ кг/(м²·с) задавались близкими к экспериментальным [8]. При $x \approx 1$ мм дисбаланс по элементам не превышает 1 % для обеих кривых (см. рис. 9), а дисбаланс по энергии — 22 и 15.5 % соответственно для кривых 1 и 2. В этом случае достигается хорошее согласование экспериментального [8] и расчетно-

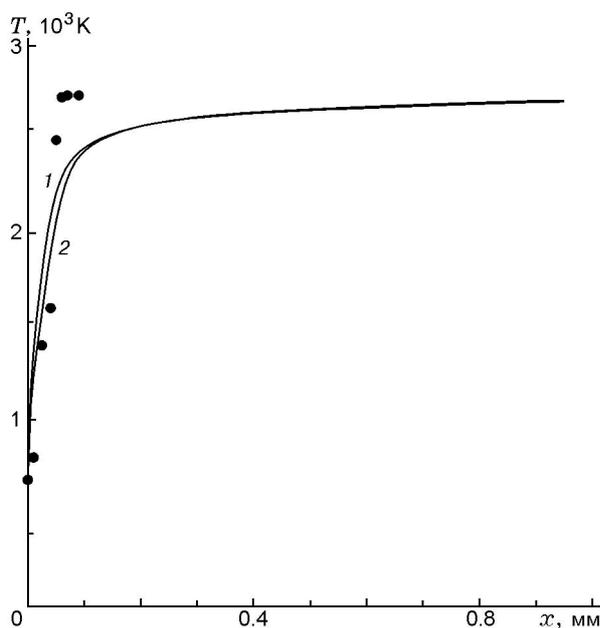


Рис. 9. Распределение температуры в пламени HNF при $p = 5$ атм:

$T_s = 680$ К, $m = 5.28$ кг/(м²·с); точки — эксперимент [8]; 1 — состав 1, $K_{15} = 2 \cdot 10^3 T^{2.04} \exp(-566/RT)$; 2 — состав 1, $K_{15} = 8 \cdot 10^5 T^{1.05} \exp(-700/RT)$

го профилей температуры. Следует заметить, что в работах по исследованию структуры пламен твердых топлив дисбалансы по элементам и энергии, рассчитанные на основе экспериментальных данных, часто достигают $20 \div 30$ %, т. е. сопоставимы с приведенными выше расчетными.

Авторы признательны В. П. Синдицкому, В. В. Серушкину, Д. Хансон-Парр и Т. Парру за предоставленные экспериментальные данные и полезные дискуссии по рассматриваемым вопросам.

ВЫВОДЫ

1. Предложен детальный кинетический механизм, обеспечивающий удовлетворительное совпадение расчетных профилей температуры и концентрации с экспериментальными в пламени HNF.

2. Рассчитаны согласованные с химическим составом и термодинамическими свойствами HNF граничные составы на поверхности горения, соответствующие развитой реакции в конденсированной фазе. На основе анализа экспериментальных данных сделан вывод о протекании процесса диссоциативного испарения HNF по каналу $\text{HNF}_{liq} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{HC}(\text{NO}_2)_3$.

3. Рассмотрены различные мономолекулярные стадии разложения $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$. Расчеты проведены в предположении, что контролирующую роль при разложении нитроформа играет реакция $\text{HC}(\text{NO}_2)_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HC}(\text{NO}_2)_2$.

4. Согласно результатам расчетов источником тепловыделения в прилегающей к поверхности горения зоне пламени является нитроформ $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$, поступающий с поверхности горения в соответствии с каналом диссоциативного испарения HNF.

5. Реакция $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ с N_2H_4 (и частично с NH_3) обеспечивает подъем температуры до ≈ 1300 К в прилегающей к поверхности горения зоне пламени. Дальнейший рост температуры при удалении от поверхности горения обусловлен реакцией в смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3/\text{NO}/\text{NO}_2/\text{HNO}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{HCNO}/\text{HCN}$.

Как следует из расчетов, при давлении $p \geq 1$ атм процессы в высокотемпературной зоне способны влиять на структуру приповерхностной зоны пламени.

6. Работы по теоретическому и экспериментальному обоснованию механизма химических реакций в пламени HNF должны быть продолжены. Необходимо провести обширные квантово-химические расчеты параметров ряда промежуточных компонентов, а также получить надежные экспериментальные данные по профилям температуры и концентрации при различных давлениях.

7. Механизмы разложения гидразина и нитроформа малоизучены, поэтому исследование механизма горения должно быть продолжено в первую очередь в части получения информации о кинетических параметрах элементарных реакций с участием N_2H_4 , $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ и их фрагментов, а также получения сведений о термодинамических свойствах нитроформа и его фрагментов.

8. Способность $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ к испарению и результаты расчетов по горению газофазного нитроформа указывают на возможность экспериментального изучения механизма реакции разложения $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ в проточном реакторе в условиях более благоприятных по сравнению с существующими в пламени HNF.

ЛИТЕРАТУРА

1. Louwers J. Combustion and decomposition of hydrazinium nitroformate (HNF) and HNF

- propellants: PhD Thesis. Delft Technical Univ., 2000.
2. **Коробан В. А., Смирнова Т. И., Баширова Т. Н., Светлов Б. С.** Кинетика и механизм термического разложения гидразиннитроформа // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1979. Вып. 104. С. 38–44.
 3. **Рубцов Ю. И.** Кинетика и механизм термического разложения солей гидразония // Горение и взрыв: Материалы Третьего Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. М.: Наука, 1972. С. 771–774.
 4. **Williams G. K., Brill T. V.** Thermal decomposition of energetic materials. 67. Hydrazinium nitroformate (HNF) rates and pathways under combustionlike conditions // Combust. Flame. 1995. V. 102. P. 418–426.
 5. **Назин Г. М., Манелис Г. Б., Дубовицкий Ф. И.** Термический распад нитроформа и родственных соединений в газовой фазе // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 5. С. 1035–1039.
 6. **Синдицкий В. П., Серушкин В. В., Егоршев В. Ю., Филатов С. А.** Механизм горения гидразиниевой и аммониевой солей нитроформа // Хим. физика процессов горения и взрыва. XII Симпоз. по горению и взрыву, 11–15 сентября 2000, Черногоровка. Ч. 1. С. 141–143.
 7. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V., Levchenkov A. I.** Combustion peculiarities of chlorine-free oxidizers ADN and HNF // Proc. 3rd Intern. High Energy Materials Conf. and Exhibit, Thiruvananthapuram, India, 2000. P. 489–494.
 8. **Sinditskii V. P., Serushkin V. V., Filatov S. A., Egorshv V. Yu.** Flame structure of hydrazinium nitroformate // Proc. 5th Intern. Symp., Special Topics in Chemical Propulsion, Stresa, Italy, 2000. P. 576–586.
 9. **Mchale E. T., Elbe G.** The deflagration of solid propellant oxidizers // Combust. Sci. Technol. 1970. V. 2. P. 227–237.
 10. **Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
 11. **Parr T., Hanson-Parr D.** HNF: Neat and diffusion flame structure // 32nd JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 1995.
 12. **Parr T. P., Hanson-Parr D. M.** Optical diagnostics of solid propellant flame structure // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. PAA. V. 185. Ch. 2.5. AIAA Inc., 2000.
 13. **Parr T. P., Hanson-Parr D. M.** Spontaneous raman spectroscopy applied to nitramine flames // CPIA Publ. 685. Dec. 1998. P. 87–102.
 14. **Parr T. P.** Private communication. 18/07/2003.
 15. **Серушкин В. В.** Частное сообщение. 08/07/2003.
 16. **Yetter R. A., Dryer F. L., Allen M. T., Gato J. L.** Development of gas-phase reaction mechanisms for nitramine combustion // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11. P. 683–697.
 17. **Louwers J., Parr T., Hanson-Parr D.** Decomposition and flame structure of hydrazinium nitroformate // AIAA Paper. N 99-1091. 1999.
 18. **Мирошниченко Е. А., Лебедев Ю. А., Шевелев С. А. и др.** Термохимия тринитрометана // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41, № 6. С. 1477–1479.
 19. **Matyushin Y. N., Lebedev V. P., Miroshnichenko E. A., et al.** Energy of interaction NO₂ — groups in nitroderivatives methane and ethane // 31 Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 2000. P. 51.1–51.8.
 20. **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.
 21. **Конькова Т. С., Матюшин Ю. Н.** Комплексное исследование термохимических свойств нитроформа и его солей // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 12. С. 2451–2454.
 22. **Назин Г. М., Нечипоренко Г. Н., Соколов Д. Н. и др.** Состав продуктов и механизм реакций термического разложения некоторых полинитросоединений // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 2. С. 315–322.

Поступила в редакцию 31/X 2005 г.