

УДК 536.46+ 531.3

МНОГОСТАДИЙНЫЙ МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗИДА ВОДОРОДА

Т. А. Большова¹, А. А. Палецкий¹, О. П. Коробейничев¹, В. Д. Князев²¹Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
bolshova@kinetics.nsc.ru²Католический университет Америки, Вашингтон, США

Создан и проверен кинетический механизм горения азидов водорода (HN_3), включающий в себя 61 реакцию с участием 14 компонентов пламени (H_2 , H , N , NH , NH_2 , NNH , NH_3 , HN_3 , N_3 , N_2H_2 , N_2H_3 , N_2H_4 , N_2 , Ar). С помощью программного пакета CHEMKIN рассчитана скорость пламени при давлении 50 Торр в смесях HN_3 с различными разбавителями (N_2 , Ar), а также параметры самовоспламенения HN_3 (температура, давление) при фиксированном времени задержки воспламенения. Результаты моделирования структуры пламени смесей HN_3/N_2 показали, что при концентрации HN_3 в смеси 25 ÷ 100 % максимальное значение температуры во фронте пламени превышает адиабатическую температуру горючей смеси на 25 ÷ 940 К. Анализ механизма показал, что скорость распространения пламени смеси HN_3/N_2 при давлении 50 Торр описывается теорией Зельдовича — Франк-Каменецкого в предположении, что лимитирующей является реакция $\text{HN}_3 + \text{M} = \text{N}_2 + \text{NH} + \text{M}$ ($\text{M} = \text{HN}_3$) при условии, что ее константа скорости определяется при сверхадиабатическом значении температуры пламени. Разработанный механизм может быть использован для описания горения и термического разложения систем, содержащих HN_3 .

Ключевые слова: азид водорода, механизм термического разложения, моделирование, сверхадиабатическая температура, структура пламени, скорость распространения пламени.

ВВЕДЕНИЕ

Компьютерное моделирование процессов горения (таких, как самовоспламенение, распространение пламен газовых и конденсированных систем) является мощным средством исследования кинетических особенностей процесса и предсказания их поведения при других начальных условиях, а также обнаружения некоторых новых эффектов, которые часто не удается определить экспериментально.

В данной работе создан и проверен механизм термического разложения азидов водорода (HN_3) при низких давлениях, описывающий доступные в литературе экспериментальные данные по скорости свободного распространения пламени и по времени воспламенения. HN_3 является классическим представителем взрывчатых азотсодержащих веществ, кинетика распада которого до сих пор до конца не изучена. Кроме того, HN_3 может быть промежуточным продуктом, образующимся при горении или разложении азотсодержащих конденсированных веществ, таких как, например,

5-аминотетразол.

Представленная кинетическая модель состоит из 61 реакции с участием 14 компонентов (H_2 , H , N , NH , NH_2 , NNH , NH_3 , HN_3 , N_3 , N_2H_2 , N_2H_3 , N_2H_4 , N_2 , Ar). Механизм включает в себя полную кинетику разложения гидразина (N_2H_4) при низких и атмосферном давлениях и 8 реакций с участием HN_3 .

С использованием предложенного кинетического механизма рассчитаны скорость и структура свободно распространяющегося пламени смесей HN_3/N_2 и HN_3/Ar при $p = 50$ Торр и вычислены характеристики самовоспламенения HN_3 в диапазоне $p = 5 \div 50$ Торр при фиксированном времени воспламенения. Анализ структуры пламени смесей HN_3/N_2 показал, что при концентрации HN_3 в смеси 25 ÷ 100 % максимальная температура во фронте пламени превышает адиабатическую на 25 ÷ 940 К.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Азид водорода — простейшее по химическому составу взрывчатое вещество, содержащее два элемента (H и N), является удобным

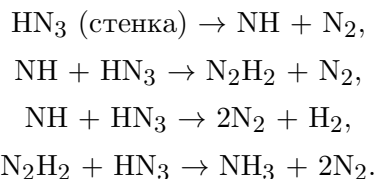
модельным объектом для исследования химического механизма разложения, воспламенения и горения.

Большинство работ, посвященных экспериментальному исследованию смесей азидов водорода, содержат набор химических реакций, описывающих изучаемое явление. Необходимо отметить, что предлагаемые в статьях механизмы строились на основе зарегистрированных в эксперименте компонентов продуктов горения или на основе предполагаемых веществ, число реакций варьировалось от 3 до 10.

Исследование стабилизированного на срезе трубки пламени HN_3 [1] показало, что при $p = 50$ Торр и температуре исходной смеси 296 К скорость свободного распространения пламени S_u велика и изменяется от ≈ 2 до 10 м/с при изменении молярной доли азидов водорода в смеси с азотом от 0.3 до 1 соответственно. Скорость S_u определяли двумя методами: по площади конуса пламени и измерением в бомбе постоянного объема, полученные значения оказались близки между собой. В работе [1] показано, что нормальная скорость распространения пламени не зависит от давления. По результатам фотосъемки установлено, что ширина светящейся области пламени при различных степенях разбавления варьирует от 0.5 до 0.2 мм при изменении молярной доли HN_3 в смеси от 0.3 до 1. Необходимо отметить, что в работе [1] ширина зоны фронта пламени (расстояние между двумя поверхностями максимальных светимостей) являлась величиной субъективной и могла отличаться от реальной. Пламя HN_3 было сильно светящимся и имело желтый цвет.

Наличие контакта HN_3 со стенками [2, 3] в экспериментах приводит к эффектам, которые сложно описать при моделировании, поскольку необходимо вводить реакции активных частиц со стенкой, что экспериментально изучено крайне слабо. Так, например, в [2] скорость распространяющегося в трубке пламени смеси HN_3 с аргонном (0.3/0.7) при $p = 50$ Торр была в примерно в три раза выше, чем в работе [1], и не воспроизводилась в различных экспериментах. В работе [3] при исследовании невзрывного разложения HN_3 при пониженных давлениях (30 ÷ 200 Торр) и температуре выше 250 °С авторы пришли к заключению, что реакция распада HN_3 сильно катализируется примесями или стенкой сосуда и процесс может легко перейти во взрыв. Основными продуктами невзрывного разложения являются аммиак

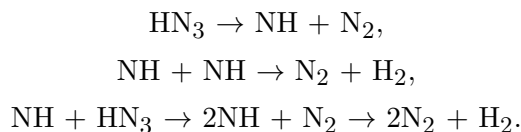
NH_3 и азот N_2 . В работе [3] сделано предположение, что термическое разложение HN_3 протекает по тем же реакциям, что и его фотохимический распад:



В этом механизме первая реакция является инициирующей и, по мнению авторов [3], определяет скорость всего процесса.

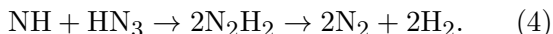
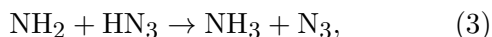
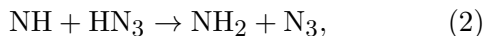
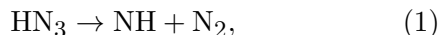
В работе [2] при $p = 50$ Торр с помощью времяпролетного масс-спектрометра исследовался состав химических продуктов во фронте ламинарного пламени смеси HN_3/Ar (0.3/0.7), распространяющейся в стеклянной трубе внутреннего диаметра 2.13 см и длиной 50 см. Получены только качественные профили интенсивностей массовых пиков N^+ , NH^+ , N_2^+ , N_2H^+ , N_3^+ и HN_3^+ во времени. Продукты сгорания содержали в основном азот, водород не обнаружен, зарегистрировано ≈ 20 % непрореагировавшего HN_3 .

В работе [4] были определены параметры самовоспламенения HN_3 в зависимости от температуры в диапазоне $T = 470 \div 650$ °С и от давления в реакционном сосуде в интервале $p = 5 \div 37$ Торр. Период индукции до спонтанного самовоспламенения был измерен неточно и составлял ≈ 0.2 с. Изменение давления в сосуде постоянного объема в два раза, полученное в эксперименте [4], позволило авторам сделать вывод, что при самовоспламенении распад HN_3 идет по пути образования H_2 и N_2 , и предложить следующий механизм распада:



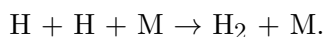
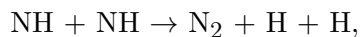
Авторы [4] не рассматривали реакцию $\text{NH} + \text{HN}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{N}_3$, так как две последние реакции являются термодинамически более выгодными путями расщепления радикала NH . Авторы [4] не исключали также в механизме распада HN_3 возможность пути, инициированного реакцией $\text{HN}_3 \rightarrow \text{H} + \text{N}_3$. Но такая реакция, по их мнению, не может определять скорость распада HN_3 из-за огромной энергии, необходимой для разрыва связи $\text{H}-\text{N}_3$.

В работе [5] исследовалось воспламенение паров чистого азидо водорода при $p = 0.7 \div 70$ Торр. Авторы пришли к выводу, что превращение HN_3 идет по пути образования H_2 и N_2 . Однако при воспламенении смесей HN_3 с различными разбавителями (такими, как азот, аргон, гелий и др.) был обнаружен аммиак NH_3 . Анализируя состав продуктов воспламенения методом ИК-спектроскопии и регистрируя прирост давления в сосуде, авторы [5] показали, что разложение HN_3 идет по двум параллельным путям: $2\text{HN}_3 = \text{H}_2 + 3\text{N}_2$ и $3\text{HN}_3 = \text{NH}_3 + 4\text{N}_2$. При разложении чистого азидо водорода в продуктах воспламенения аммиак не обнаружен, т. е. распад протекал только по пути $2\text{HN}_3 = \text{H}_2 + 3\text{N}_2$. При воспламенении смесей HN_3 с неорганическими разбавителями (т. е. при более низких температурах) аммиак зарегистрирован, т. е. распад протекал по двум параллельным путям. Было получено, что при низких температурах (≈ 800 К) доля выхода аммиака соответствовала распаду HN_3 только по пути $3\text{HN}_3 = \text{NH}_3 + 4\text{N}_2$. Авторы [5] предложили следующий механизм распада HN_3 с образованием аммиака или конечных продуктов:



В работе [5] также было показано, что для всех типов разбавителя, кроме водорода, относительный выход аммиака в расчете на долю распавшегося азидо водорода зависит от усредненной по одному закону температуры: при ее росте от 800 до 3 200 К выход уменьшался в 6 раз.

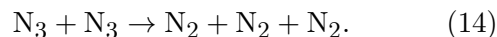
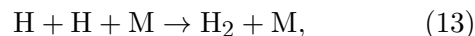
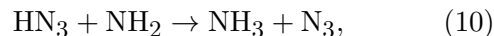
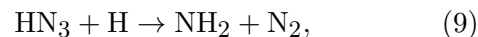
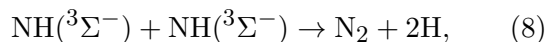
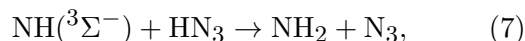
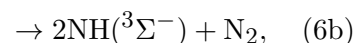
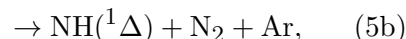
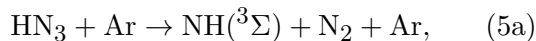
В работе [6] были рассчитаны профили тепловыделения при распаде HN_3 в зависимости от времени в интервале $T = 800 \div 3 500$ К с помощью механизма, сокращенного до трех реакций:



Используя литературные данные для констант скоростей выбранных реакций, авторы определили концентрации веществ в зависимости

от времени. Тепловыделение вычислялось как разница энтальпий исходного реагента и образующихся продуктов. По рассчитанному профилю тепловыделения были получены параметры общей реакции псевдопервого порядка. Анализ рассчитанных значений константы скорости процесса тепловыделения при разложении HN_3 показал, что в диапазоне температур $T \leq 3 500$ К скорость горения HN_3 определяется только кинетикой его разложения.

Исследование реакции распада HN_3 в аргоне в ударных волнах в диапазонах $p = 600 \div 2 200$ Торр и $T = 1 200 \div 1 350$ К с образованием NH в различных квантовых состояниях представлено в работе [7]. Предложен следующий механизм превращения HN_3 в аргоне:



Расходование HN_3 определялось по абсорбционным профилям на длине волны 206.2 нм. Экспериментальное значение эффективной константы скорости реакции $\text{HN}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NH} + \text{N}_2 + \text{M}$, в которой NH не разделялось по состояниям, составило $7.58 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{151.316 \text{ кДж/моль}}{RT}\right)$ [$\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$]. Распад HN_3 на N_2 и NH может протекать по двум путям с образованием NH в различных квантовых состояниях: в основном (триплетном $^3\Sigma^-$), реакция (5a) [7], и в возбужденном (синглетном $^1\Delta$), реакция (5b) [7]. Для процесса термолита HN_3 характерно доминирование пути (5a) [7].

Необходимо отметить, что генерирование NH в возбужденном состоянии характерно для фотолиза HN_3 . В работе [7] были рассчитаны

значения констант скоростей реакций (5а) и (5b), равные $5.9 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{127.9 \text{ кДж/моль}}{RT}\right)$ и $3.5 \cdot 10^{16} \exp\left(-\frac{213.18 \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \left[\frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}\right]$ соответственно. Возбужденный радикал NH большей частью расходуется в реакции (6b) [7]. При участии третьей частицы существует вероятность перехода NH из возбужденного в основное состояние: $\text{NH}(^1\Delta) \rightarrow \text{NH}(^3\Sigma^-)$.

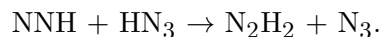
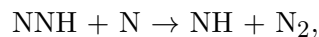
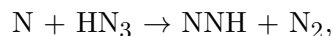
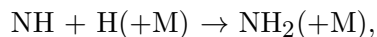
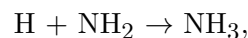
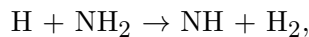
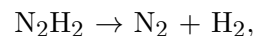
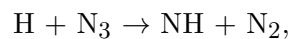
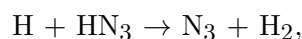
С помощью предложенного механизма авторы [7] рассчитали профили концентраций HN_3 и NH после прохождения ударной волны и получили хорошее согласие с экспериментальными данными в промежутке времени ≈ 150 мкс.

В работе [8] проведены расчеты поверхности потенциальной энергии реакции $\text{HN}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH} + \text{M}$ и энергетических барьеров данной реакции с образованием синглетного $\text{NH}(^1\Delta)$ или триплетного $\text{NH}(^3\Sigma^-)$ состояния. Энергия активации реакции распада молекулы HN_3 с образованием триплетного $\text{NH}(^3\Sigma^-)$ состояния, рассчитанная в [8] разными методами, составила более 150 кДж/моль и превысила значение ≈ 128 кДж/моль, полученное в работе [7]. Это расчетное значение энергии активации совпадает с экспериментальным в случае, когда NH не разделяется по состояниям [7].

Реакции с участием HN_3 , атомарного водорода и азота изучались в работе [9]. Используя измеренное значение константы скорости $\text{HN}_3 + \text{H}$, авторы предположили, что в зоне предварительного разогрева при $T \approx 1300$ К скорость реакции HN_3 с H больше, чем скорость мономолекулярного распада. Появление радикалов H в зоне предварительного подогрева связано с их диффузией из высокотемпературной зоны пламени, где они образуются в большом количестве. Таким образом, авторы [9] предложили реакцию $\text{HN}_3 + \text{H}$, отвечающую за распространение пламени, и механизм образования аммиака NH_3 по двум последовательным реакциям: $\text{HN}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{N}_2$ и $\text{H} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3$. Данная модель приводит к тому, что с увеличением концентрации разбавителя, а следовательно, и с понижением температуры пламени выход аммиака увеличивается. Такое поведение находится в согласии с результатами работы [5].

Авторы [9] предложили механизм превращения HN_3 и его продуктов, включающий в се-

бя реакции (2)–(4) из [5], (9), (10), (12), (14) из [7] и следующие дополнительные реакции:



Анализ литературных данных показал, что нет единого механизма превращения азид водорода, способного описывать экспериментальные данные, полученные при различных условиях. Все предложенные механизмы ограничены.

Целью данной работы является создание детального кинетического механизма термического распада газообразного HN_3 на основе имеющихся в литературе данных по элементарным реакциям и константам их скоростей, который удовлетворительно бы описывал данные экспериментов по скорости свободного распространения пламени, структуре пламени и характеристикам самовоспламенения HN_3 при низком давлении.

Актуальность данной работы обусловлена тем, что азид водорода может образовываться как промежуточный продукт при разложении или горении соединений с большим содержанием азота, например 5-аминотетразола [10, 11], поэтому кинетический механизм термического распада HN_3 может быть использован как составляющая часть более сложного детального механизма превращений системы C—H—N.

Часть работы посвящена исследованию явления сверхадиабатики. Под этим термином в данной работе понимается превышение температуры во фронте пламени над адиабатической температурой смеси. Это явление представляет огромный интерес как с фундаментальной, так и с практической стороны.

Явление сверхадиабатики наблюдалось в богатых углеводородных пламенах (C—H—O) [12] и описано в ряде работ [13–17]. В [12] численным методом показано, что сверхадиабати-

ка связана с образованием сверхравновесных концентраций некоторых углеводородных веществ и воды в зоне интенсивного протекания химических реакций в пламени (фронт пламени). Эти вещества при удалении от фронта пламени расходуются в эндотермических реакциях, приводящих к понижению температуры и приходу системы к термодинамическому равновесию. В богатом метанокислородном пламени [15], кроме кинетического механизма, существенную роль в формировании сверхадиабатики играет диффузия атомов водорода в зону исходных продуктов смеси, которая приводит к образованию сверхравновесных концентраций воды в зоне химических реакций.

Кроме пламен, распространение которых определяется химическими реакциями между окислителем и горючим, существуют пламена, связанные с разложением одного компонента. В качестве примера можно привести пламена разложения ацетилена (C_2H_2) [18], гидразина (N_2H_4) [19] и азиды водорода (HN_3) [1]. Два последних соединения широко известны как высокоэнергетические вещества системы N—H. В литературе нет данных об эффекте сверхадиабатики в пламени HN_3 . Это явление обнаружено нами в модельных расчетах структуры пламени HN_3 [20]. Косвенное подтверждение наличия сверхадиабатики получено при исследовании структуры пламени гидразина при $p = 14$ Торр [19]. Состав продуктов разложения на расстоянии 20 мм от поверхности горелки соответствовал температуре 1700 К, которая значительно превышала термодинамически равновесное значение (1340 К). Однако измерение температуры с помощью термопары, расположенной в кварцевом капилляре, не подтвердило этого факта. Сами авторы работы [19] считают свои измерения некорректными. Таким образом, вопрос об экспериментальном подтверждении наличия сверхадиабатики в пламенах систем H—N остается открытым.

В данной работе проведен анализ возможных причин появления сверхадиабатики в пламени HN_3 путем исследования детального кинетического механизма термической деструкции HN_3 .

ОПИСАНИЕ МЕХАНИЗМА

Полный механизм, предложенный в данной работе для описания процесса самовоспламенения и горения HN_3 при низком давлении, представлен в табл. 1. Механизм состоит из 61

реакции, в которых участвуют 14 компонентов: H_2 , H, N, NH, NH_2 , NNH, NH_3 , HN_3 , N_3 , N_2H_2 , N_2H_3 , N_2H_4 , N_2 , Ar.

Термодинамические параметры и транспортные свойства большинства частиц взяты из [21], а термодинамические параметры частиц N_3 и HN_3 — из работы [22]. Расчеты выполнены с помощью программ PREMIX, EQUIL и SENKIN из пакета CHEMKIN-II [23]. Размер расчетной области в программе PREMIX в большинстве случаев составлял $5 \div 15$ см. При анализе явления сверхадиабатики правая граница расчетов была равна 100 см. Период воспламенения в программе SENKIN определялся как время, за которое начальная температура увеличилась на 400 К.

Константы скоростей реакций R1–R5, R7 (см. табл. 1) рассчитаны для широкого диапазона температур $T = 300 \div 3500$ К. Метод расчета обсуждался в работе [24]. В работе [25] показано, что константа скорости распада HN_3 с образованием NH в триплетном (основном) $NH(^3\Sigma^-)$ состоянии в $\approx 10^3$ раз больше константы скорости «синглетного пути» (возбужденное состояние $NH(^1\Delta)$). Поэтому синглетный путь в данной работе не рассматривался и соответствующие реакции в механизме отсутствуют. Тем не менее, чтобы в механизме учесть синглетный путь распада HN_3 , в данной работе в первичных реакциях с участием HN_3 были использованы константы скоростей реакций R1–R3 в виде триплетного и синглетного пути распада HN_3 при давлении 50 Торр для различных буферных газов (см. табл. 1). В табл. 2 приведены константы скоростей $k = AT^n \exp(-E/RT)$ реакций R1 и R2 при $p = 2 \div 50$ Торр и суммарной скорости распада HN_3 по синглетному и триплетному пути.

На рис. 1 в аррениусовских координатах представлены зависимости $k(T)$, построенные с использованием экспериментально определенных значений константы скорости реакции $HN_3 + M = NH + N_2 + M$ [7, 26, 27] (линии 1–3) путем линейной экстраполяции на весь температурный диапазон. Рассчитанные значения, предложенные в работе [24] для распада HN_3 в смеси с различными газами (N_2 , HN_3 , Ar), представлены линиями 4–6. Видно, что значения $k(T)$, измеренные в экспериментах разными авторами в диапазоне температур $1200 \div 2000$ К, согласуются с вычисленными и использованными в модели (см. табл. 1) значениями.

Таблица 1

Механизм реакций и константы скорости $k = AT^n \exp(-E/RT)$

№ п/п	Реакция	A^a	n	E_a , Дж/моль	Источник
1	$\text{HN}_3 + \text{N}_2 = \text{N}_2 + \text{NH} + \text{N}_2$	$2.14 \cdot 10^{26}$	-3.0	195 151	[24]
2	$\text{HN}_3 + \text{HN}_3 = \text{N}_2 + \text{NH} + \text{HN}_3$	$6.67 \cdot 10^{26}$	-2.9	201 280	—//—
3	$\text{HN}_3 + \text{Ar} = \text{N}_2 + \text{NH} + \text{Ar}$	$7.55 \cdot 10^{25}$	-3.0	191 551	—//—
4	$\text{HN}_3 + \text{H} = \text{N}_2 + \text{NH}_2$	$3.71 \cdot 10^7$	1.9	13 754	—//—
5	$\text{HN}_3 + \text{N} = \text{N}_2 + \text{NNH}$	$1.87 \cdot 10^8$	1.5	14 500	—//—
6	$\text{HN}_3 + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{N}_3$	$7.83 \cdot 10^2$	3.2	41 700	[28]
7	$\text{HN}_3 + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{N}_3$	5.88	3.5	-2900	[24]
8	$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	$6.50 \cdot 10^{17}$	-1	0	[29]
$\text{H}_2/0.0/b$					
9	$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2 + \text{H}_2$	$1.00 \cdot 10^{17}$	-0.6	0	—//—
10	$\text{N}_2 + \text{M} = \text{N} + \text{N} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{28}$	-3.3	942 030	—//—
$\text{N}_2/5.0/b$					
11	$\text{NH} + \text{M} = \text{N} + \text{H} + \text{M}$	$2.65 \cdot 10^{14}$	0	316 100	—//—
12	$\text{NH} + \text{H} = \text{N} + \text{H}_2$	$3.20 \cdot 10^{13}$	0	1 360	—//—
13	$\text{NH} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H}$	$9.00 \cdot 10^{11}$	0.5	0	—//—
14	$\text{NH} + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{N}$	$5.95 \cdot 10^2$	2.9	-8 370	—//—
15	$\text{NH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{H}_2$	$1.00 \cdot 10^8$	1	0	—//—
16	$\text{NH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	$2.54 \cdot 10^{13}$	0	0	[30]
17	$\text{NH}_2 + \text{M} = \text{NH} + \text{H} + \text{M}$	$3.16 \cdot 10^{23}$	-2	382 670	[29]
18	$\text{NH} + \text{H}_2 = \text{NH}_2 + \text{H}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	84 030	—//—
19	$\text{NH}_2 + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	$6.90 \cdot 10^{13}$	0	0	—//—
20	$\text{NH}_2 + \text{NH} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$1.50 \cdot 10^{15}$	-0.5	0	—//—
21	$\text{NH}_2 + \text{NH} = \text{NH}_3 + \text{N}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	8 370	—//—
22	$\text{NH}_3 + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{NH}_2$	$3.16 \cdot 10^{14}$	0	112 080	—//—
23	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	6 280	—//—
24	$\text{NH}_3 + \text{M} = \text{NH}_2 + \text{H} + \text{M}$	$2.20 \cdot 10^{16}$	0	391 340	—//—
25	$\text{NH}_3 + \text{M} = \text{NH} + \text{H}_2 + \text{M}$	$6.30 \cdot 10^{14}$	0	391 000	—//—
26	$\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$	$5.42 \cdot 10^5$	2.4	41 530	—//—
27	$\text{NH}_3 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1.00 \cdot 10^{11}$	0.5	90 430	—//—
28	$\text{NNH} = \text{N}_2 + \text{H}$	$3.00 \cdot 10^8$	0	0	—//—
29	$\text{NNH} + \text{M} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.5	12 810	—//—
30	$\text{NNH} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{H}_2$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	0	—//—
31	$\text{NNH} + \text{N} = \text{NH} + \text{N}_2$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	8 370	—//—
32	$\text{NNH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{NH}_2$	$2.00 \cdot 10^{11}$	0.5	8 370	—//—
33	$\text{NNH} + \text{NH}_2 = \text{N}_2 + \text{NH}_3$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	—//—

Продолжение таблицы 1

№ п/п	Реакция	A^a	n	E_a , Дж/моль	Источник
34	$\text{NNH} + \text{NNH} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	16 750	[29]
35	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{M} = \text{NNH} + \text{H} + \text{M}$	$5.00 \cdot 10^{16}$	0	209 340	—//—
$\text{N}_2/2.0/; \text{H}_2/2.0/{}^b$					
36	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{M} = \text{NH} + \text{NH} + \text{M}$	$3.16 \cdot 10^{16}$	0	416 170	—//—
$\text{N}_2/2.0/; \text{H}_2/2.0/{}^b$					
37	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} = \text{NNH} + \text{H}_2$	$8.50 \cdot 10^4$	2.6	-963	—//—
38	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{N} = \text{NNH} + \text{NH}$	$1.00 \cdot 10^6$	2	0	—//—
39	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH} = \text{NNH} + \text{NH}_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	25 120	—//—
40	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NNH}$	$8.80 \cdot 10^{-2}$	4	-6 740	—//—
41	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{M} = \text{NH}_2 + \text{NH} + \text{M}$	$5.00 \cdot 10^{16}$	0	251 210	—//—
42	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{M} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{17}$	0	138 160	—//—
43	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	—//—
44	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{NH}_2$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	8 370	—//—
45	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{NH} + \text{NH}_3$	$1.00 \cdot 10^{11}$	0	0	—//—
46	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{N} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}$	$1.00 \cdot 10^6$	2	0	—//—
47	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	0	—//—
48	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_3$	$1.00 \cdot 10^{11}$	0.5	0	—//—
49	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NNH} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{N}_2\text{H}_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	16 750	—//—
50	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{N}_2\text{H}_3 = \text{NH}_3 + \text{NH}_3 + \text{N}_2$	$3.00 \cdot 10^{12}$	0	0	—//—
51	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{N}_2\text{H}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{H}_2$	$1.20 \cdot 10^{13}$	0	0	—//—
52	$\text{N}_2\text{H}_4(+\text{M}) = \text{NH}_2 + \text{NH}_2(+\text{M})$	k_∞ k_0 $5.00 \cdot 10^{14}$ $1.50 \cdot 10^{15}$	0 0	251 210 163 000	—//—
$\text{N}_2/2.4/; \text{NH}_3/3.0/; \text{N}_2\text{H}_4/4.0/{}^b$					
53	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{M} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{15}$	0	266 280	—//—
$\text{N}_2/2.4/; \text{NH}_3/3.0/; \text{N}_2\text{H}_4/4.0/{}^b$					
54	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$7.00 \cdot 10^{12}$	0	10 470	—//—
55	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{NH}_3$	$2.40 \cdot 10^9$	0	12 980	—//—
56	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}$	$1.00 \cdot 10^{10}$	1	8 370	—//—
57	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{N}_2\text{H}_3$	$1.00 \cdot 10^9$	1.5	8 370	—//—
58	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_3$	$1.80 \cdot 10^6$	1.7	-5 780	—//—
59	$\text{N}_3 + \text{N}_3 = \text{N}_2 + \text{N}_2 + \text{N}_2$	$8.43 \cdot 10^{11}$	0	0	[31]
60	$\text{H} + \text{N}_3 = \text{N}_2 + \text{NH}$	$6.03 \cdot 10^{13}$	0	0	—//—
61	$\text{N}_3 + \text{N} = \text{N}_2 + \text{N}_2$	$8.43 \cdot 10^{13}$	0	0	[32]

^aРазмерность константы скорости реакции — см^3 , моль, с.

^bКоэффициент эффективности для третьего тела.

k_0 — константа скорости реакции в области низкого давления, k_∞ — константа скорости реакции в области высокого давления.

Таблица 2
Константы скоростей реакций R1 и R2 в зависимости от давления

p , Торр	k (R1)			k (R2)		
	A	n	E	A	n	E
5	$1.10 \cdot 10^{26}$	-2.90	187 637.3	$8.27 \cdot 10^{26}$	-2.90	193 267.8
15	$1.64 \cdot 10^{26}$	-2.94	191 198.7	$9.19 \cdot 10^{26}$	-2.90	197 025.9
25	$1.90 \cdot 10^{26}$	-2.96	192 879.3	$8.35 \cdot 10^{26}$	-2.89	198 770.9
37	$2.07 \cdot 10^{26}$	-2.97	194 167.6	$7.62 \cdot 10^{26}$	-2.88	200 201.2
50	$2.14 \cdot 10^{26}$	-2.97	195 151.2	$6.67 \cdot 10^{26}$	-2.86	201 279.8

Примечание. Размерность константы скорости реакции — см^3 , моль, с, E — Дж/моль.

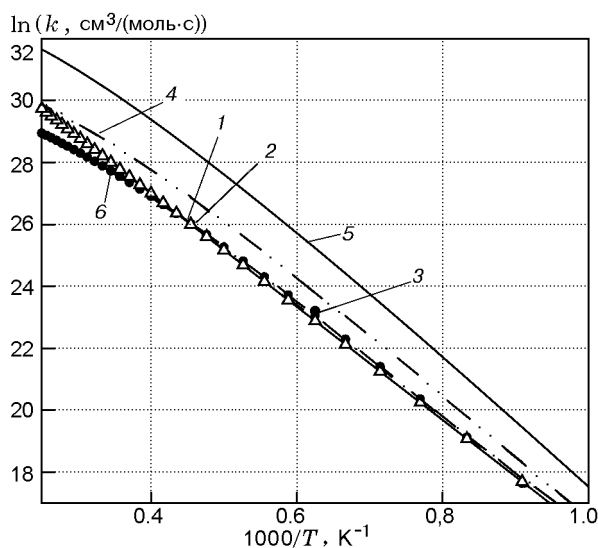


Рис. 1. Аррениусовские зависимости константы скорости реакции $\text{HN}_3 + \text{M} = \text{N}_2 + \text{NH} + \text{M}$:

1–3 — $\text{M} = \text{Ar}$: 1 — эксперимент [7], 2 — [26], 3 — [27], 4 — $\text{M} = \text{N}_2$, расчет [24], 5 — $\text{M} = \text{HN}_3$, расчет [24], 6 — $\text{M} = \text{Ar}$, расчет [24]

Константа скорости реакции R6 (см. табл. 1) взята из работы [28]. Реакции R8–R57 представляют собой полный механизм разложения гидразина, который включает в себя механизм разложения аммиака; их константы заимствованы из работ [29, 30]. Константы скоростей реакций R59–R61 с участием частицы N_3 взяты из [31, 32].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе проведено моделирование ряда параметров и характеристик смесей HN_3 , а именно: скорости свободного распространения

пламени смесей HN_3 (диапазон концентрации $25 \div 100\%$) с разными разбавителями (N_2 , Ar), структуры пламени, параметров воспламенения HN_3 в диапазоне давления $p = 5 \div 50$ Торр, относительного выхода аммиака при различных разбавителях в расчете на долю израсходованного азидо водорода для смесей азидо водорода с азотом и аргоном.

Скорость пламени смесей HN_3

На рис. 2 представлены экспериментальные [1, 33, 34] и рассчитанные значения скорости пламени HN_3 при $p = 50$ Торр и $T_0 = 296$ К в зависимости от типа разбавителя (Ar , N_2) и степени разбавления. Скорость распространения пламени в смеси HN_3 с одноатомным газом (Ar) в два раза выше, чем в случае, когда разбавителем является двухатомный газ (N_2), при концентрации разбавителя 75%. Основной причиной такого отличия является превышение в 5/3 раза теплоемкости двухатомного газа по сравнению с одноатомным. Так как количество выделяемого тепла в смеси пропорционально количеству HN_3 , то на нагрев газоразбавителя с большой теплоемкостью уйдет больше тепла и температура смеси будет ниже, что приведет к уменьшению скорости пламени. Как показывает моделирование, с уменьшением доли разбавителя отличие между скоростями распространения пламени в смесях с Ar и N_2 уменьшается и совпадает при отсутствии разбавителя. Сравнение показывает, что экспериментальные и рассчитанные значения скорости пламени согласуются во всем диапазоне концентраций HN_3 в смеси с азотом и при низких концентрациях в смеси HN_3 с аргоном.

На рис. 3 в логарифмических координатах

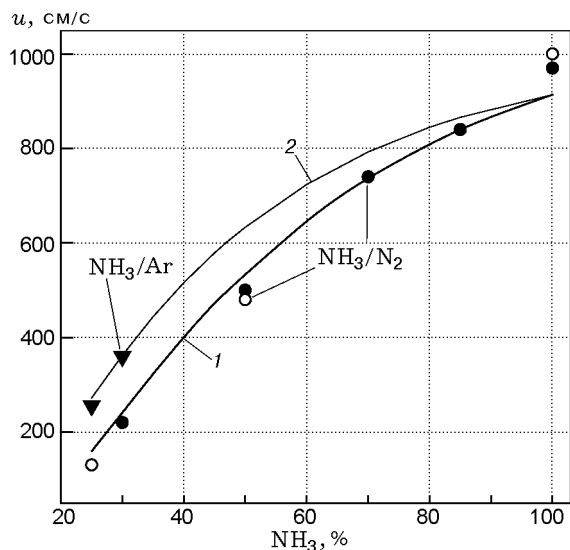


Рис. 2. Скорость пламени в смесях HN_3 с разными разбавителями при $p = 50$ Торр, $T_0 = 296$ К:

линии — результаты моделирования, символы — данные экспериментов, смесь HN_3/N_2 — линия 1 и значки \bullet и \circ [1, 34]; смесь HN_3/Ar — линия 2 и знак \blacktriangledown [33]

представлены экспериментальные зависимости от давления скорости распространения пламени смеси HN_3/N_2 (66.7/33.3) [34] в сравнении с результатами моделирования. Видно, что в эксперименте скорость пламени HN_3 при увеличении давления от 16.7 до 78 Торр изменяется слабо, а в диапазоне $p = 25 \div 78$ Торр практически не изменяется и равна 690 ± 20 см/с.

Анализ кинетического механизма показал, что скорость горения газовых смесей с азидом водорода определяется бимолекулярной реакцией ($n = 2$) и, согласно формуле $S_u \sim p^{(n-2)/2}$, не зависит от давления [35]. Результаты моделирования с использованием детального ки-

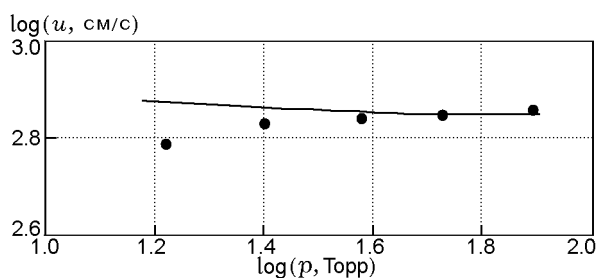


Рис. 3. Зависимость скорости пламени смеси HN_3/N_2 (66.7/33.3) от давления:

линия — модель, точки — эксперимент [34]

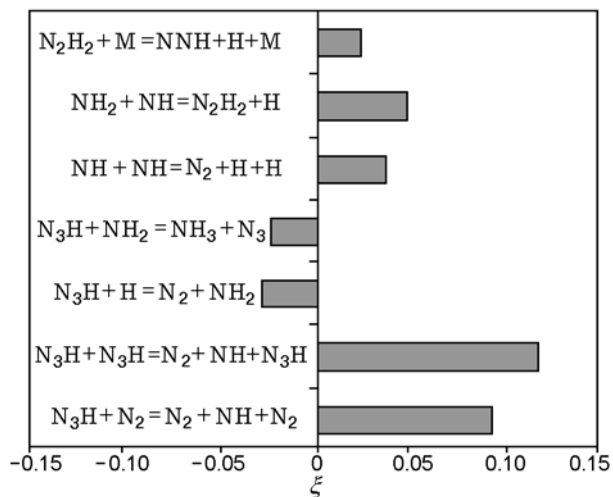


Рис. 4. Коэффициенты чувствительности для скорости распространения пламени смеси HN_3/N_2 при $p = 50$ Торр

нетического механизма удовлетворительно отражают отсутствие зависимости скорости распространения пламени от давления, которое экспериментально было обнаружено в работе [1].

Проведенный анализ чувствительности скорости распространения пламени к константам скоростей реакций (ξ), результаты которого представлены на рис. 4, показал зависимость скорости пламени как от первичных реакций с участием азид водорода HN_3 (R1, R2, R4), так и от реакций с радикалами NH и NH_2 (R20, R16). Далее будет показано, что среди компонентов N_xH_y максимальных концентраций в пламени достигают NH , NH_2 и NH_3 . Наибольшее влияние на увеличение скорости распространения пламени оказывают константы скоростей реакций распада азид водорода $\text{HN}_3 + \text{M} = \text{NH} + \text{N}_2 + \text{M}$ ($\text{M} = \text{N}_2, \text{HN}_3$).

Самовоспламенение HN_3

На рис. 5 представлено изменение давления азид водорода в статическом реакторе в диапазоне температур, при которых регистрировалось самовоспламенение HN_3 , при условии, что период индукции $\tau_{ind} \approx 0.2$ с [4]. Расчетная зависимость $p_{\text{HN}_3}(T)$ с таким же периодом индукции, полученная по предложенному механизму, отличается от измеренной (рис. 5). Это может быть связано с низкой точностью измерения τ_{ind} в эксперименте [4]. Результаты расчета совпадают с экспериментом

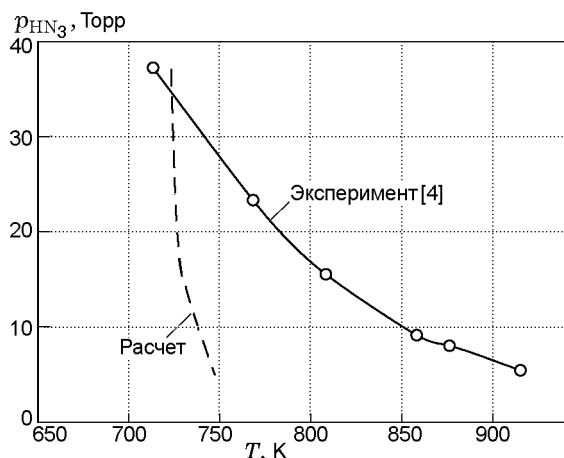


Рис. 5. Пределы самовоспламенения HN_3 в зависимости от давления и температуры при периоде индукции 0.2 с

при $\tau_{ind} \approx 10^{-2} \div 10^{-3}$ с. При моделировании использовали зависимости констант скоростей реакций R1 и R2 от давления (табл. 2), рассчитанные для необходимого давления. Предложенный механизм позволил качественно описать экспериментальную зависимость $p_{\text{HN}_3}(T)$ во всем температурном диапазоне, а при низкой температуре (≈ 720 К) и относительно высоком содержании HN_3 (37 Торр) получено количественное согласие. Сильное расхождение по температуре при малом давлении HN_3 , вероятнее всего, связано с гибелью радикалов на стенке в эксперименте.

На рис. 6 представлены результаты расчета температурной зависимости относительного выхода аммиака NH_3 при самовоспламенении азидо водорода HN_3 в концентрации 30 % в смеси с различными разбавителями (Ar, N_2) при $p = 50$ Торр. Видно, что результаты удовлетворительно описывают экспериментальные данные [5] при искровом воспламенении. В эксперименте в области температур $2200 \div 3000$ К наблюдается слабое изменение концентрации аммиака, который присутствовал даже при $T = 3000$ К. В расчетах картина другая. Концентрация NH_3 резко падает практически до нуля при $T = 2500$ и 2700 К. Этот эффект скорее всего связан с наличием стенок в эксперименте и некорректным измерением температуры.

Таким образом, предложенный механизм (см. табл. 1) описывает широкий спектр экспериментальных данных: скорость распространения пламени HN_3 , параметры самовоспла-

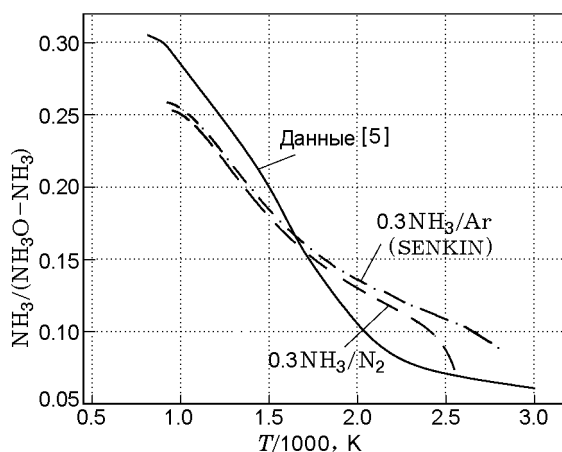


Рис. 6. Относительный выход аммиака NH_3 в зависимости от температуры продуктов воспламенения смеси HN_3 с различными разбавителями при низком давлении

менения (давление, температура), относительный выход аммиака при воспламенении HN_3 при различных степенях разбавления.

Структура пламени HN_3

Моделирование структуры пламени HN_3/N_2 с различным содержанием разбавителя при $p = 50$ Торр и $T_0 = 296$ К показало, что при всех начальных концентрациях HN_3 (25 ÷ 100 %) максимальная температура во фронте пламени превышает адиабатическую. Ширина зоны пламени, определяемая в моделировании по ширине полного расходования HN_3 , составляет ≈ 0.3 см для смесей с начальной молярной концентрацией HN_3 0.3 и уменьшается до ≈ 0.12 см при увеличении начальной молярной концентрации до 0.85. Такое уменьшение ширины зоны (в ≈ 2.5 раза) хорошо согласуется с аналогичным уменьшением ширины светящейся зоны в экспериментах [1]. Так как конечные продукты сгорания — водород и азот не обладают светимостью в видимом диапазоне, можно предположить, что наблюдающаяся в эксперименте [1] яркая желтая светимость пламени связана с промежуточными продуктами.

Явление сверхадиабатики рассмотрим на примере смеси 85 % HN_3 + 15 % N_2 . На рис. 7 представлены результаты моделирования структуры пламени этой смеси. Расчеты проводились при $T_0 = 296$ К и $p = 50$ Торр с помощью программы PREMIX [23] с использованием предложенного механизма (см.

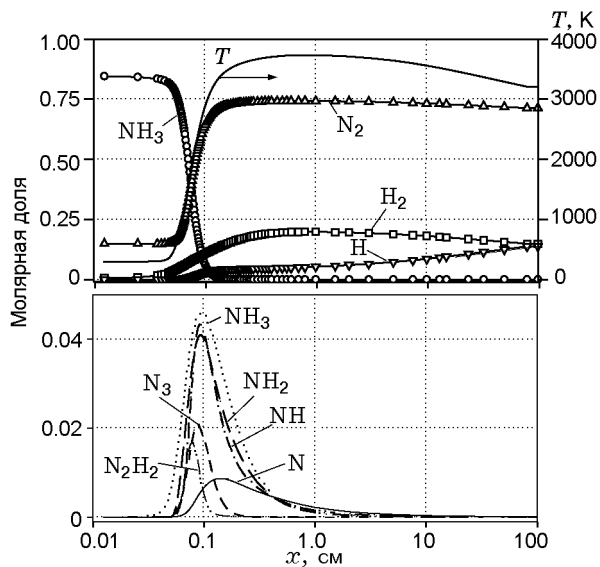


Рис. 7. Структура пламени смеси HN_3/N_2 (0.85/0.15) при $p = 50$ Торр, $T_0 = 296$ К

табл. 1). Ширина зоны пламени, определяемая по ширине полного расхождения HN_3 , приблизительно равна 0.1 см.

Согласно результатам моделирования основными промежуточными продуктами в пламени, которые могут отвечать за его светимость, являются NH_3 , NH_2 и NH . В работах [36–38] проводились измерения спектров излучения этих соединений и было выяснено, что NH и NH_3 имеют линии эмиссии в невидимом диапазоне спектра ($\lambda = 330.1$ и 336 нм для NH ; широкая линия в инфракрасном диапазоне спектра для NH_3) [36, 37], а NH_2 излучает в видимом диапазоне спектра, один из максимумов которого находится на длине волны 575 нм [38], соответствующей желтому цвету. Таким образом, можно предположить, что экспериментально наблюдаемая светящаяся зона в пламени HN_3 связана с излучением радикала NH_2 . Так, например, согласно данным моделирования, в пламени смеси HN_3/N_2 (0.85/0.15) ширина профиля радикала NH_2 на полувысоте пика составила 0.1 см, что в два раза превосходит субъективно определенную по максимальному контрасту светимости ширину зоны в аналогичном пламени [1]. Однако такое совпадение при модельном описании профилей радикалов в пламени можно считать удовлетворительным. Каких-либо других экспериментальных данных по структуре свободного распространения пламени HN_3 в литературе нет. Таким

образом, результаты моделирования не противоречат данным экспериментов [1], что свидетельствует в пользу работоспособности предложенного механизма.

Температура продуктов сгорания во фронте пламени достигает адиабатической ($T_{ad} = 2939$ К) и начинает ее превышать с расстояния $x \approx 0.1$ см от начала координат. Максимальное превышение составляет 795 К на расстоянии $x \approx 0.8$ см (см. рис. 7).

Анализ структуры пламени азида водорода показал, что профили всех радикалов и атомов, за исключением атома H , достигают максимума в зоне основных химических реакций (см. рис. 7). Концентрация атома H плавно увеличивается по всей зоне пламени. Первым промежуточным продуктом в пламени является NH_3 , его концентрация возрастает раньше всех других промежуточных продуктов. Радикалы NH и NH_2 достигают максимальных значений (≈ 0.04 молярной доли) на расстоянии $x \approx 0.095$ см, где температура пламени становится близка к адиабатической. Дальнейший рост температуры во фронте пламени сопровождается падением концентраций NH_3 , NH_2 и NH .

В табл. 3 приведены состав и температура в пламени смеси HN_3/N_2 (0.85/0.15) на расстоянии $x = 2$ см в сравнении с равновесными адиабатическими значениями. Как видно из рис. 7 и данных табл. 3, уже на расстоянии $x = 2$ см были израсходованы практически все промежуточные азотсодержащие соединения и радикалы и их концентрации были близки к равновесным. Так как в табл. 3 сравнение проведено по молярным долям, то во фронте пламени наблюдается отличие по содержанию азота от равновесного значения, что связано с отличием молярных масс. Массовая доля азота, вычисленная по формуле $M_{\text{N}_2} = \alpha_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} / \mu_{mix}$, где α_{N_2} — молярная доля N_2 в смеси, M_{N_2} — молекулярная масса азота, μ_{mix} — молекулярная масса смеси, равная ≈ 0.979 , совпадает со значением при T_{ad} .

Если по азотсодержащим соединениям в пламени HN_3 достигается термодинамически равновесный состав, то по концентрациям молекулярного водорода H_2 и атомарного водорода H наблюдается значительное отличие от равновесного состояния (см. табл. 3, рис. 7). Моделирование структуры пламени с использованием предложенного кинетического механизма дает концентрацию H_2 , существенно

Таблица 3

Температура и концентрации компонентов во фронте пламени смеси HN_3/N_2 (0.85/0.15) в сравнении со значениями в равновесном состоянии

N_2	H_2	H	NH	NH_3	NH_2	μ_{mix}	M_{N_2}	T, K
На расстоянии $x = 2 \text{ см}$								
0.741	0.196	0.06	$6.9 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	21.2	0.9786	3710
В равновесном состоянии								
0.7	0.121	0.176	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$8.8 \cdot 10^{-8}$	20.03	0.9785	2939

превышающую термодинамически равновесное значение. На больших расстояниях от фронта пламени ($x \approx 100 \text{ см}$) в зоне продуктов сгорания температура понижается на $\approx 500 \text{ K}$, а концентрации H_2 и H медленно стремятся к равновесным значениям. Молярная концентрация молекулярного водорода H_2 уменьшается до 0.15, в то время как атомарного водорода H увеличивается до 0.14.

В табл. 4 приведены максимальные значения температуры во фронте пламени (T_{fl}^{\max}), полученные при моделировании структуры пламени, в сравнении с адиабатическим значением (T_{ad}) для смесей с различным содержанием HN_3 в азоте при $p = 50 \text{ Торр}$. Анализ показал, что максимальная температура во фронте пламени превышает адиабатическую на $25 \div 940 \text{ K}$ при концентрации HN_3 в смеси выше 25 %.

При разбавлении горючих смесей аргонном увеличиваются адиабатическая температура смеси и скорость распространения пламени (см. рис. 2), при этом возрастает и эффект сверхадиабатики. Так, для смеси состава 50 % $\text{HN}_3 + 50 \text{ % Ar}$ адиабатическая температура равна $T_{ad} = 2786 \text{ K}$, а превышение температуры во фронте пламени над адиабати-

тической составляет $\approx 470 \text{ K}$. Это выше, чем в смеси 50 % $\text{HN}_3 + 50 \text{ % N}_2$, почти на 140 K.

Сверхадиабатика в пламени HN_3

Анализ структуры пламени показал, что явление сверхадиабатики в пламени HN_3 сопровождается наличием сверхравновесных концентраций молекулярного водорода H_2 как в зоне интенсивного протекания химических реакций в пламени (во фронте пламени), так и в начале зоны продуктов сгорания, т. е. в конце зоны основных реакций тепловыделения. На рис. 8 видно, что на расстоянии $x = 0.8 \div 100 \text{ см}$ протекают эндотермические реакции и реализуется отрицательная скорость тепловыделения, приводящая к уменьшению температуры пламени, которая служит характеристикой сверхадиабатики в пламени. Система стремится к равновесию, и, в отличие от углеводородных пламен, в пламени азиды водорода приход к равновесию связан с реакцией диссоциации молекулярного водорода.

Установлено несколько стадий тепловыделения во фронте пламени (рис. 9). В низкотемпературной зоне пламени ($T \approx 400 \div 1200 \text{ K}$)

Таблица 4
Адиабатическая и максимальная температуры пламени смесей HN_3/N_2

Концентрация $\text{HN}_3, \text{ %}$	$T_{fl}^{\max}, \text{ K}$	$T_{ad}, \text{ K}$	$T_{fl}^{\max} - T_{ad}, \text{ K}$
25	2077	2052	25
40	2693	2522	171
50	3007	2677	329
85	3735	2939	796
100	3940	2998	941

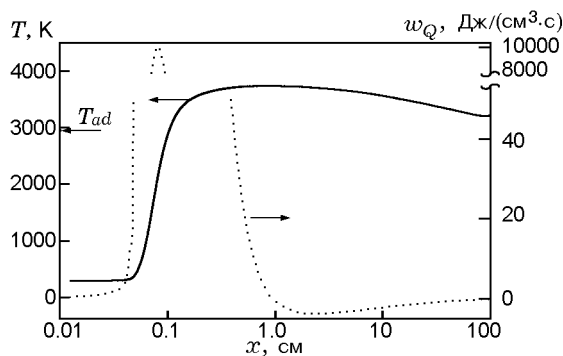


Рис. 8. Профили температуры и скорости тепловыделения в пламени смеси HN_3/N_2 (0.85/0.15) при $p = 50 \text{ Торр}$

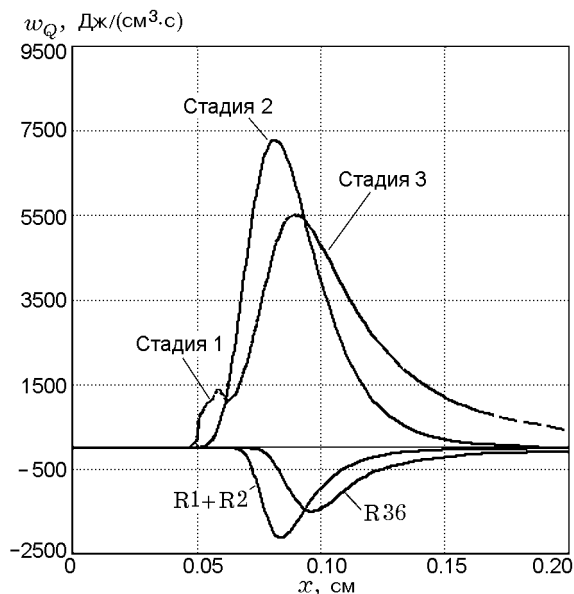


Рис. 9. Профиль скорости тепловыделения в пламени смеси HN_3/N_2 (0.85/0.15) при $p = 50$ Торр

выделение тепла происходит в реакциях рекомбинации азотсодержащих радикалов N_xH_y , таких как обратные реакции R24, R36, R42, R52 (см. табл. 1). Максимум скорости тепловыделения в них достигается при $T = 600 \div 700$ К. Далее эти реакции существенно не влияют на тепловую структуру пламени.

Вторая и третья стадии тепловыделения проходят при более высокой температуре и являются основными. Во вторую стадию тепловыделения входят реакции превращения азидов водорода R4–R7. Из рис. 9 видно, что реакции R1, R2 — эндотермические. Во второй стадии тепловыделения доминирует реакция R4. Анализ механизма тепловыделения выявил конкуренцию между эндотермическими реакциями мономолекулярного распада и экзотермической реакцией взаимодействия азидов водорода HN_3 с атомарным водородом H на начальной стадии превращения HN_3 .

В третью стадию тепловыделения входят реакции с участием промежуточных продуктов горения азидов водорода — NH , NH_2 и N_3 . Основные реакции здесь — R12, R13, R16, R18–R21, R23, R28, R37, R60, R61 (см. табл. 1). Максимумы скорости тепловыделения во второй и третьей стадиях достигают значений ≈ 7.5 и ≈ 5.5 кДж/($\text{см}^3 \cdot \text{с}$) и соответствуют температурам ≈ 2200 и ≈ 2500 К.

Для выявления особенностей кинетического механизма проведен анализ деструкции азидов водорода. Анализ скоростей реакций R1–R7 с участием HN_3 при свободном распространении пламени показал, что основное потребление HN_3 в области температур от 300 до $1000 \div 1200$ К происходит в реакциях R4 и R7. Реакция R4 является основной, так как максимальная скорость расходования HN_3 в ней в пять раз больше, чем в R7. Расходование HN_3 в реакциях R1 и R2 становится заметным только при $T \approx 1200$ К. Своего максимального значения скорости реакций R1, R2 и R4 достигают в диапазоне $T \approx 2100 \div 2500$ К. Таким образом, температурный диапазон, в котором скорости расходования HN_3 максимальны в данной кинетической схеме, совпадает с температурным диапазоном, соответствующим максимуму скорости тепловыделения во фронте пламени.

Сверхадиабатика в пламенах азидов водорода характеризуется не только превышением температурой своего адиабатического значения в зоне горения, но и сверхравновесными концентрациями молекулярного водорода H_2 , поэтому для анализа механизма реакций и построения схемы образования молекулярного водорода был выбран диапазон $T \approx 2100 \div 2500$ К, соответствующий зоне максимального тепловыделения.

На рис. 10 представлена схема образования молекулярного водорода H_2 при $T = 2200$ К. Количество молекулярного водорода, образующегося по этой схеме, составляет 96 % от всего количества H_2 , образующегося при указанной температуре пламени. Следовательно, эта схема позволяет описывать процесс формирования сверхравновесных концентраций молекулярного водорода в пламени. Основные пути, по которым образуется молекулярный водород, это реакции R12, R37 и обратная реакция R18, идущие с потреблением атомарного водорода, и реакция R23. Суммарное тепловыделение в них незначительно (≈ 10 %) по сравнению с общим тепловыделением в реакциях третьей стадии.

Таким образом, возникновение сверхадиабатики в пламени смеси, характеризующейся сверхравновесными концентрациями молекулярного водорода во фронте пламени и в зоне продуктов, обусловлено производством молекулярного водорода по реакциям, которые не являются определяющими в производстве тепла в пламени. Следует отметить, что как реак-

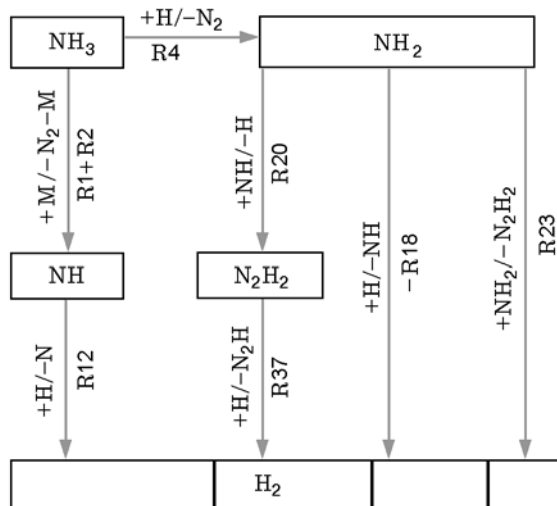


Рис. 10. Пути образования молекулярного водорода в пламени смеси HN_3/N_2 (0.85/0.15) при $T = 2200$ К

ции, связанные с образованием H_2 , так и реакции, связанные с выделением тепла, протекают с участием радикала Н. Реакция диссоциации молекулярного водорода проходит медленно, и концентрация Н не достигает равновесных значений.

Влияние диффузии на сверхадиабатику

Методом, предложенным в [15], изучено влияние диффузии на сверхадиабатику пламени азидов водорода. Из всех компонентов пламени HN_3 максимальный коэффициент диффузии $D(T_0, H)$ имеют атомы Н. Изменение параметров столкновений позволяет изменять значения коэффициента диффузии атома Н в горючей смеси. Вычисления $D(T_0, H)$, исходя из данных SANDIA для бинарного коэффициента диффузии $H-N_2$ при $p = 50$ Торр и $T_0 = 296$ К, показали, что коэффициент диффузии атомарного водорода Н в смеси 85 % HN_3 + 15 % N_2 равен $15.0 \text{ см}^2/\text{с}$. Для изучения влияния диффузии на максимальную температуру пламени были проведены вычисления с измененными параметрами столкновения для атомарного и молекулярного водорода, так что $D(T, H) = D(T, H_2) = D(T, N_2)$. Для смеси 85 % HN_3 + 15 % N_2 при $p = 50$ Торр и $T_0 = 296$ К коэффициент диффузии составил $D(T_0, N_2) = 2.45 \text{ см}^2/\text{с}$, т. е. $D(T, H)$ был меньше в ≈ 6 раз. Это привело к снижению максимальной температуры пламени всего на ≈ 10 К (рис. 11), т. е. ≈ 1 % от всего превышения над адиабатическим значением.

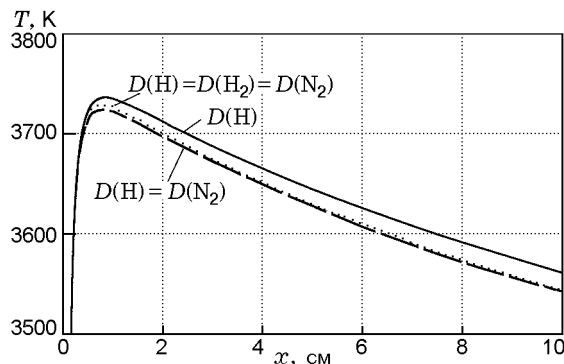
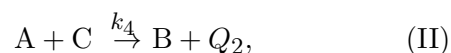
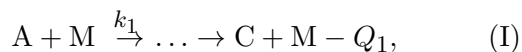


Рис. 11. Профиль температуры в пламени смеси HN_3/N_2 (0.85/0.15) при $p = 50$ Торр и различных коэффициентах диффузии водорода

Понижение коэффициента $D(T, H)$ снизило скорость распространения пламени до $746 \text{ см}/\text{с}$, т. е. на ≈ 12 %. Таким образом, диффузия Н или H_2 не является процессом, определяющим возникновение сверхадиабатических температур во фронте пламени.

Оценка скорости пламени по теории Зельдовича — Франк-Каменецкого

В работе [9] высказано предположение, что реакция R4 играет определяющую роль при свободном распространении пламени азидов водорода HN_3 . Однако анализ чувствительности скорости распространения пламени, выполненный в текущей работе, показал, что эндотермические реакции R1, R2 в 3–4 раза важнее экзотермической реакции R4 при распространении пламени. Это заключение становится понятным, если рассмотреть упрощенную схему реакций, состоящую из следующих стадий:



где А — азид водорода HN_3 , С — атомарный водород Н, М — любая молекула смеси, В — продукты реакции, Q_1 и Q_2 — теплота реакции первой и второй стадий соответственно. Подразумевается, что стадия (I) — это медленная эндотермическая реакция, продуктами которой являются NH и H_2 , в дальнейшем она сопровождается быстрыми реакциями, приводящими к образованию атомарного водорода Н. Стадия (II) — это быстропротекающая экзотермическая реакция, в которой атомарный водород

Н реагирует с азидом водорода. Такая последовательность стадий сопровождается в дальнейшем быстрыми реакциями, приводящими к образованию конечных продуктов и выделению тепла. В рамках теории Зельдовича — Франк-Каменецкого [39] была вычислена скорость распространения пламени смеси HN_3/N_2 (0.85/0.15) при $p = 50$ Торр и $T_0 = 296$ К с использованием константы скорости реакции R2, поскольку она является лимитирующей стадией процесса горения. Второй порядок реакции для пламен HN_3/N_2 подтвержден экспериментально найденной зависимостью скорости распространения пламени от давления [1].

Скорость распространения пламени рассчитывали по выражению

$$u^2 = \frac{4\lambda_b k a_0}{\rho_0 c_p (T_b - T_0)^3} \left(\frac{T_0}{T_b}\right)^2 \left(\frac{RT_b^2}{E}\right)^3, \quad (*)$$

где λ — теплопроводность смеси, $\lambda_b = \lambda(T_b)$; T_b — температура горения; a_0 — начальная концентрация реагента (HN_3); ρ_0 и c_p — плотность и теплоемкость; $k = k_0 \exp(-E/RT_b)$ — константа скорости реакции лимитирующей стадии при $T = T_b$; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная. В формуле (*) константа k используется в аррениусовском виде, поэтому константа скорости реакции R2 была аппроксимирована в диапазоне $T = 1000 \div 3500$ К и найдены значения $E = 38.35$ ккал/моль и $k_0 = 2.03 \cdot 10^{13}$ см³/(моль · с) в выражении для константы скорости этой реакции.

Согласно теории Зельдовича — Франк-Каменецкого в формуле (*) используется значение T_b , близкое к адиабатической температуре пламени, которая для смеси HN_3/N_2 (0.85/0.15) составляет 2940 К. Зная, что $\lambda_b = 6.7 \cdot 10^{-4}$ кал/(см · К · с), $c = 10.6$ кал/(моль · К), получаем $u \approx 470$ см/с. Это значение ниже, чем результаты экспериментов и моделирования по полному механизму. Расчеты скорости пламени по формуле (*) при максимальной температуре пламени $T_b \approx 3700$ К, которая наблюдается в зоне реакций при моделировании структуры пламени смеси HN_3/N_2 (0.85/0.15), показали, что $u \approx 850$ см/с. Это значение хорошо согласуется с результатами моделирования с помощью программы PREMIX и полного механизма реакций (см. табл. 1) и с данными экспериментов. Такое совпадение служит

подтверждением того, что температура в зоне реакции превышает адиабатическую.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен кинетический механизм, который удовлетворительно описывает определенную в экспериментах скорость распространения пламени смесей HN_3 с разными разбавителями при низком давлении, образование аммиака при различных степенях разбавления, а также условия самовоспламенения HN_3 в диапазоне давления 5 ÷ 50 Торр. Модель состоит из 61 реакции с участием 14 компонентов (H_2 , H , N , NH , NH_2 , NNH , NH_3 , HN_3 , N_3 , N_2 , Ar , N_2H_2 , N_2H_3 , N_2H_4). Результаты моделирования структуры пламени смесей азид водорода HN_3 при давлении 50 Торр показали, что во фронте пламени наблюдается явление сверхадиабатики. Анализ скоростей реакций и скорости тепловыделения позволил сделать вывод, что превышение температуры во фронте пламени над адиабатической температурой горючей смеси связано с формированием во фронте пламени сверхравновесных концентраций молекулярного водорода. Установлено, что высокий коэффициент диффузии (в сравнении с другими компонентами) молекулярного и атомарного водорода не оказывает влияния на сверхадиабатику. Проведенный анализ механизма показал, что скорость распространения пламени смеси HN_3/N_2 при давлении 50 Торр описывается тепловой теорией Зельдовича — Франк-Каменецкого в предположении, что реакция $\text{HN}_3 + \text{M} = \text{N}_2 + \text{NH} + \text{M}$ ($\text{M} = \text{HN}_3$) является лимитирующей при условии, что константа скорости реакции определяется при сверхадиабатическом значении температуры пламени.

Разработанный механизм может быть использован для описания горения и термического разложения систем, содержащих HN_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Laffitte P., Hajal I., Combourieu J. The decomposition flame of hydrogen azide // Proc. of 10th Symp. (Intern.) on Combustion. — 1965. — P. 79–85.
2. Dupre G., Paillard C., Combourieu J. Study of the decomposition flame of gaseous azides by time-of-flight mass spectrometry // Dynamic Mass Spectrometry / D. Price, J. F. J. Todd (Eds). — London: Heyden, 1976. — V. 4. — P. 233–245.

3. Meyer R., Schumacher H.-J. Über den nicht explosive verlaufenden thermischen Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure // Z. physik. Chem. Abt. A. — 1934. — Bd 170. — S. 33–40.
4. Gray P. Spontaneous ignition of gaseous hydrogen azide // Nature. — 1957. — V. 179(4559). — P. 576–577.
5. Розенберг А. С., Арсеньев Ю. Н., Воронков В. Г. Воспламенение газообразных смесей азотистоводородной кислоты с различными разбавителями // Физика горения и взрыва. — 1970. — Т. 6, № 3. — С. 302–310.
6. Sinditskii V. P., Fogelzang A. E., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V., Kolesov V. I. Effect of molecular structure on combustion of polynitrogen energetic materials // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. — 2000. — P. 120–125. — (Progr. in Astronaut. and Aeronaut.; V. 185).
7. Kajimoto O., Yamamoto T., Fueno T. Kinetic studies of the thermal decomposition of hydrazoic acid in shock waves // Phys. Chem. — 1979. — V. 83, N 4. — P. 429–435.
8. Millard H. A., Werner H.-J., Hemmer T., Knowles P. J. Ab initio study of the energetics of the spin-allowed and spin-forbidden decomposition of HN_3 // J. Chem. Phys. — 1990. — V. 93, N 5. — P. 3307.
9. Le Bras G., Combourieu J. The reactions of atomic hydrogen and active nitrogen with hydrogen azide // Intern. J. Chem. Kinet. — 1973. — V. 5. — P. 559–576.
10. Палецкий А. А., Будацев Н. В., Коробейничев О. П. Механизм и кинетика термического разложения 5-аминотетразола // Кинетика и катализ. — 2009. — Т. 50, № 5. — С. 653–662.
11. Gramsa M. P., Anderson W. R., Sausa R. C. An experimental and modeling study of ingredients for propellant for burn-rate enhancement // Proc. of the Army Sci. Conf. (26th), Held in Orlando, Florida, on 1–4 December 2008.
12. Liu F., Guo H., Smallwood G. J., Gulder O. L. Numerical study of the superadiabatic flame temperature phenomenon in hydrocarbon premixed flames // Proc. Combust. Inst. — 2002. — V. 29. — P. 1543–1550.
13. Bertagnoli K. E., Lucht R. P. Temperature profile measurements in stagnation-flow, diamond-forming flames using hydrogen CARS spectroscopy // 26th Symp. on Combustion. — 1996. — P. 1825–1833.
14. Liu F., Gülder Ö. L. Effect of pressure and preheat on super-adiabatic flame temperatures in rich premixed methane/air flames // Combust. Sci. Technol. — 2008. — V. 180. — P. 437–452.
15. Liu F., Gülder Ö. L. Effects of H_2 and H preferential diffusion and unity Lewis number on superadiabatic flame temperatures in rich premixed methane flames // Combust. Flame. — 2008. — V. 143. — P. 264–281.
16. Meeks E., Kee R. J., Dendy D. S., Coltrin M. E. Computational simulation of diamond chemical vapor decomposition in premixed $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2$ and CH_4/O_2 — strained flames // Combust. Flame. — 1993. — V. 92, N 1–2. — P. 144–160.
17. Замашиков В. В., Намятов И. Г., Бунев В. А., Бабкин В. С. О природе сверхрадиабатических температур в богатых углеводородных пламенах // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 38–41.
18. Cummings G. A., Hall A. R., Straker R. A. M. Decomposition flames of acetylene and methylacetylene // Proc. Combust. Inst. — 1962. — V. 8. — P. 503–510.
19. Maclean D. I., Wagner H. G. The structure of the reaction zones of ammonia-oxygen and hydrazine-decomposition flames // Proc. Combust. Inst. — 1967. — V. 11. — P. 871–878.
20. Korobeinichev O. P., Paletsky A. A., Budachov N. V., Bolshova T. A., Knyazev V. D. Modeling of self-ignition, structure and velocity of propagation of the flame of hydrogen azide // Intern. J. Energ. Mater. and Chem. Propulsion. — 2011. — V. 10, N 2. — P. 107–122.
21. Konnov A. A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.4. — 1998. — Retrieved August 14, 2008 from <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/science/mechanism/version0.4.html>.
22. Burcat A. Thermodynamic Data // Web site of the Laboratory for Chemical Kinetics, Inst. of Chemistry, Eotvos University (ELTE), Budapest, Hungary. — Retrieved August 14, 2008 from <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>.
23. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A. Chemkin II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics // Report No. SAND89-8009. — Sandia National Laboratories, 1989.
24. Korobeinichev O. P., Paletsky A. A., Bolshova T. A., Knyazev V. D. A numerical study of the superadiabatic flame temperature phenomenon in HN_3 flames // Combust. Theory and Modell. — 2012. — V. 16, N 5. — P. 927–939.
25. Knyazev V. D., Korobeinichev O. P. Thermal decomposition of HN_3 // J. Phys. Chem. A. — 2010. — V. 114. — P. 839–846.
26. Rohrig M., Wagner H. G. A kinetic study about the reactions of $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ with hydrocarbons. Part 1: Saturated hydrocarbons and acetaldehyde // Ber. Bunsengen. Phys. Chem. — 1994. — Bd 98, N 6. — S. 858–863.
27. Zaslanko I. S., Kogarko S. M., Mozjuchin E. V. About mechanism of thermal decomposition of hydrazoic acid // Kinet. Katal. — 1972. — V. 13, N 4. — P. 829–835.
28. Henon E., Bohr F. Comparative ab initio MO investigation on the reactivity of the three

- NH(a1D), NH(X3S2) and NH₂(XA 2B1) radical species in their bimolecular abstraction gas-phase reaction with the HN₃ molecule // J. Molec. Struct.: Theochem. — 2000. — V. 531. — P. 283–299.
29. **Konnov A. A., De Ruyck J.** Kinetic modeling of the decomposition and flames of hydrazine // Combust. Flame. — 2001. — V. 124. — P. 106–126.
30. **Konnov A. A., De Ruyck J.** Kinetic modeling of the thermal decomposition of ammonia // Combust. Sci. and Technol. — 2000. — V. 152. — P. 23–37.
31. **Liu X., MacDonald M. A., Coombe R. D.** Rates of reactions of N₃ with F, Cl, Br, and H atoms // J. Phys. Chem. — 1992. — V. 96. — P. 4907–4912.
32. **David S. J., Coombe R. D.** Rates of reactions of the azide radical // J. Phys. Chem. — 1986. — V. 90. — P. 3260.
33. **Hajal I., Combourieu J.** Analyse theorique de quelques caracteristiques experimentales de la deflagration de l'acide azothydrique gazeux // J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol. — 1966. — V. 63, N 6. — P. 899–905.
34. **Hajal I., Combourieu J., Guenebaut H.** La deflagration de l'acide azothydrique pur ou dilue par l'azote // J. Chim. Phys. — 1960. — V. 2392. — P. 941–946.
35. **Семенов Н. Н.** Тепловая теория горения и взрывов // Успехи физ. наук. — 1940. — Т. XXIV, вып. 4. — С. 433–484.
36. **Hall A. R., Wolfhard H. G.** Hydrazine decomposition flames at subatmospheric pressures // Trans. Faraday Soc. — 1956. — V. 52. — P. 1520.
37. **Eckl W., Eisenreich N.** Determination of the temperature in a solid propellant flame by analysis of emission spectra // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 1992. — V. 17. — P. 202–206.
38. **Yamasaki K., Watanabe A., Tokue I., Ito Y.** Dispersed emission spectrum of NH₂ in the ultraviolet laser photolysis of HN₃ and the mechanism of formation // Chem. Phys. Lett. — 1993. — V. 204, N 1, 2. — P. 106–110.
39. **Зельдович Я. Б., Баренблат Г. И., Либровч В. Б., Махвиладзе Г. М.** Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980. — С. 478.

Поступила в редакцию 25/XII 2012 г.
