

## О МЕХАНИЗМЕ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ В ПЛАМЕНИ ДИНИТРАМИДА АММОНИЯ

Н. Е. Ермолин

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

С целью проверки адекватности различных моделей тепловыделения в пламени динитрамида аммония реальным процессам проведено численное моделирование химических процессов в продуктах термического разложения при давлении 10 Торр и в пламени динитрамида аммония (ADN,  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ ) при давлении  $0.4 \div 60$  атм. Расчеты выполнены на основе детального кинетического механизма и граничных условий, согласованных с экспериментальными данными, термодинамическими свойствами и химическим составом ADN. Кинетический механизм включает субмеханизмы, описывающие высокотемпературные химические процессы в смесях  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{NO}/\text{NO}_2/\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_3/\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ , а также брутто-стадии разложения аэрозолей. На основе расчетных и экспериментальных данных оценена роль динитразовой кислоты  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ , аэрозолей и пара ADN в процессе тепловыделения в прилегающей к поверхности горения зоне пламени ADN. Согласно расчетам основным источником тепловыделения в холодной зоне пламени при  $p \geq 3$  атм является динитразовая кислота, поступающая в соответствии с каналом диссоциативного испарения  $\text{ADN}_{liq} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2$  с поверхности горения. В высокотемпературной зоне пламени тепловыделение обусловлено реакцией в смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{NO}/\text{NO}_2/\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$ . При невысоких давлениях высокотемпературная зона отделена от низкотемпературной зоной индукции. Ведущей в производстве радикала OH, играющего важную роль в процессе горения, в зоне индукции является стадия  $\text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M}$ . Вследствие высокой энергии активации стадии малые температурные возмущения в индукционной зоне при низких давлениях приводят к конечному изменению расстояния отхода высокотемпературной зоны пламени от поверхности горения. Поэтому малые температурные возмущения в индукционной зоне, обусловленные присутствием примеси в образце или теплообменом реагирующего газа с окружающей средой, могут быть причиной расхождения как между экспериментальными, так и между расчетными и экспериментальными данными по отходу высокотемпературной зоны пламени от поверхности горения. В расчетах положение высокотемпературной зоны эффективно регулируется вариацией в допустимых пределах констант скоростей элементарных стадий.

Ключевые слова: динитрамид аммония, пламя, моделирование, кинетический механизм, химические процессы, испарение, тепловыделение, аэрозоли.

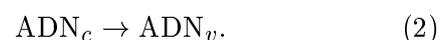
### ВВЕДЕНИЕ

Предметом настоящего исследования являются физико-химические процессы в пламени динитрамида аммония (ADN,  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ ). Результаты экспериментального и теоретического исследования процессов термического разложения и горения ADN представлены в [1–21]. Однако, несмотря на значительные усилия, процессы в зоне пламени, примыкающей к поверхности горения, малоизучены. В экспериментах по термическому разложению динитрамида аммония выявлены два важных канала разложения. Первый связан с образованием нитрата аммония (AN) в расплавленном слое ADN [5–7] в широком интервале изменения дав-

ления, второй — с процессом сублимации (испарения) ADN при низких давлениях [3–5, 8, 10]. Однако мнения о характере процесса различны. Согласно [1–5, 8, 9, 16] разложение конденсированного ADN сопровождается процессом диссоциативной сублимации (диссоциативного испарения):



согласно [10, 11, 13] — сублимацией (испарением):



В продуктах горения ADN содержится конденсат, состоящий в основном из аммиачной селитры  $\text{AN}_c$  с примесью чистого ADN [9, 18].

Вследствие протекания реакции в конденсированной фазе процесс горения ADN может сопровождаться диспергированием расплавленного слоя ADN, поступлением в газовую фазу с поверхности горения аэрозолей. Поэтому присутствие  $AN_c$  в конечных продуктах горения может быть объяснено как неполным разложением аэрозолей при низких давлениях, так и образованием  $AN_c$  в условиях низких (меньших 600 К) температур в результате реакций  $NH_3$  с  $HNO_3$  или  $NO_2$ . Согласно [9] отношение массы ADN к массе AN в конденсированных продуктах горения падает с ростом давления — 3/97 при давлении 3 атм и менее 1/99 при давлении 6 атм. Доля конденсата, образовавшаяся в результате процесса рекомбинации газобразных продуктов, в общей массе продуктов горения неизвестна. В экспериментах по горению ADN [2, 9, 10] обнаружена узкая, примыкающая к поверхности горения зона роста температуры. Согласно существующим моделям возможными источниками тепловыделения в приповерхностной зоне пламени могут быть: динитратовая кислота ( $HN(NO_2)_2$ , HDN), поступающая с поверхности горения в соответствии с каналом диссоциативного испарения (1) [14]; пар динитрамада аммония ( $ADN_v$ ), поступающий с поверхности горения в соответствии с каналом испарения (2) [10, 13]; аэрозольные частицы [9].

В настоящей работе продолжено начатое в [14–16] изучение кинетического механизма для описания химических процессов в продуктах термического разложения и в пламени ADN. Проведено численное моделирование химических процессов в пламени ADN при давлении 0.4 ÷ 60 атм. Оценена роль динитратовой кислоты, пара, аэрозольных частиц и отдельных элементарных стадий в процессе тепловыделения. Расчеты выполнены на основе детального кинетического механизма [15] и граничных условий, согласованных с экспериментальными данными, термодинамическими свойствами и химическим составом ADN. Кинетический механизм содержит субмеханизмы, описывающие высокотемпературные химические процессы в смесях  $NH_3/N_2O/NO/NO_2/HNO_2/HNO_3$  и  $NH_3/HN(NO_2)_2$ , а также брутто-стадии разложения аэрозолей. При проведении расчетов использовались системы уравнений Навье — Стокса и Эйлера в случае граничных условий, не содержащих аэрозоли. При учете аэро-

золей использовалась односкоростная однотемпературная модель течения двухфазной многокомпонентной реагирующей смеси.

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Химические процессы в пламени ADN при  $p = 3 \div 41$  атм и в продуктах сублимации ADN при  $p = 10$  Торр с участием частиц  $HN(NO_2)_2$  и  $ADN_v$  исследовались в [14–16]. На рис. 1, 2 приведены профили температур и концентраций в холодной зоне пламени ADN при  $p = 3$  атм [16]. В расчетах в качестве граничных условий на поверхности горения использовались экспериментальные данные [10]:  $T_s = 673$  К,  $m = 19.69$  кг/(м<sup>2</sup>·с), варьируемый

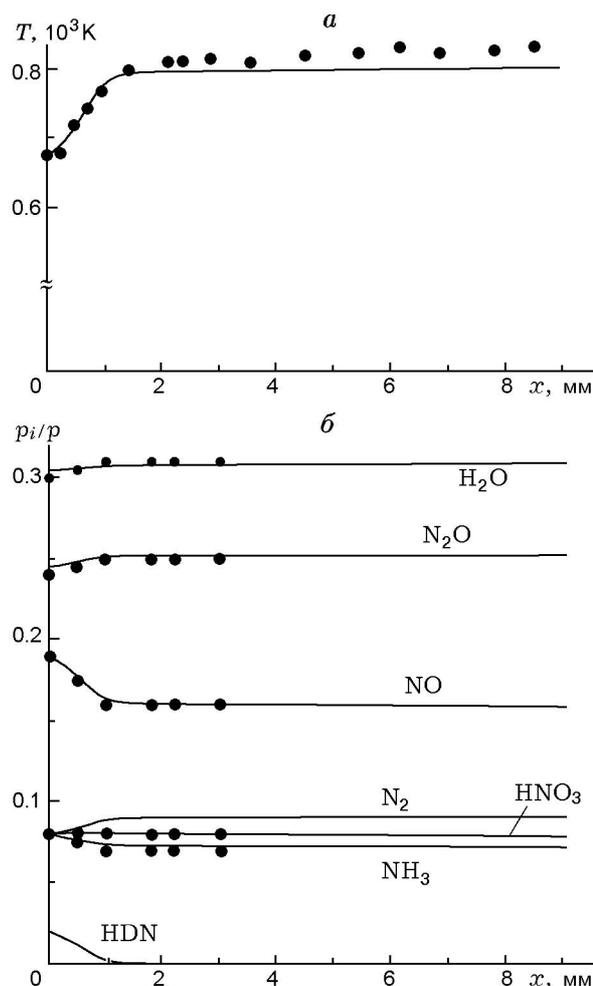


Рис. 1. Распределение температуры (а) и молярных долей компонентов (б) в пламени ADN в случае, когда на поверхности горения  $ADN_v = 0$ ,  $HDN = 0.02$  ( $p = 3$  атм, точки — эксперимент [10])

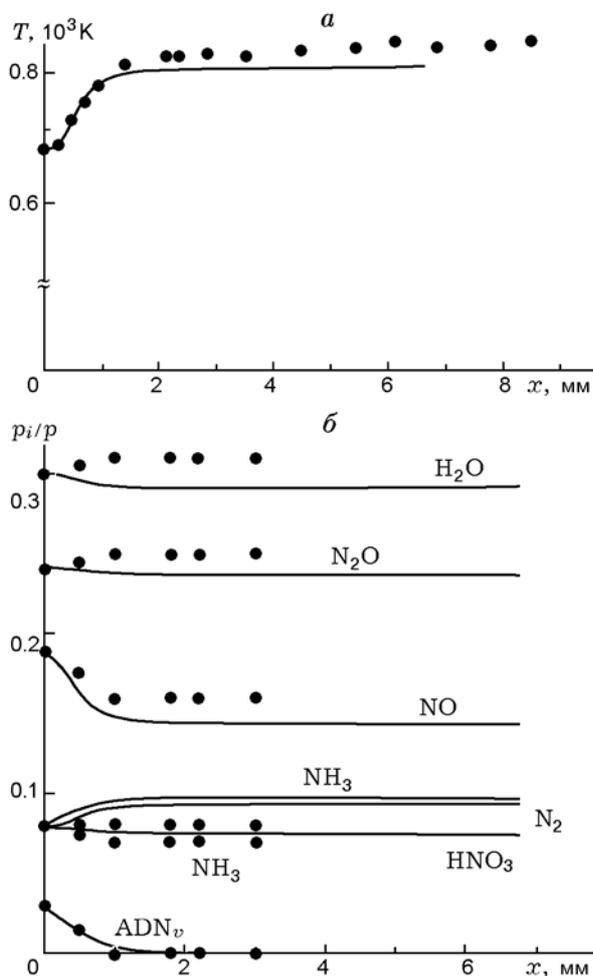


Рис. 2. Распределение температуры (а) и молярных долей компонентов (б) в пламени ADN в случае, когда на поверхности горения  $ADN_v = 0.03$ ,  $HDN = 0$  ( $p = 3$  атм, точки — эксперимент [10])

молярный состав 1, измеренный в [10] на расстоянии 0.2 мм от поверхности горения:

Состав 1

$NH_3$	$H_2O$	$N_2$	$NO$	$N_2O$
0.08	0.30	0.08	0.19	0.24
$NO_2$	$HNO_2$	$HNO_3$	$HDN$	$ADN_v$
—	—	0.08	0	0.03

Данные на рис. 1 соответствуют испарению по каналу (1), получены на основе состава 2, близкого к составу 1:

Состав 2

$NH_3$	$H_2O$	$N_2$	$NO$	$N_2O$
0.08	0.305	0.08	0.19	0.245
$NO_2$	$HNO_2$	$HNO_3$	$HDN$	$ADN_v$
—	—	0.08	0.02	0

Здесь и ниже HDN — динитразовая кислота, индекс  $v$  соответствует паровой фазе. Данные на рис. 2 соответствуют испарению по каналу (2), получены на основе состава 1. Как следует из рис. 1, 2, источником тепловыделения могут быть как динитразовая кислота, так и пар ADN. Однако в случае присутствия в продуктах разложения пара ADN молярная доля  $NH_3$  в расчетах растет, в то время как в эксперименте падает.

Процесс термического разложения ADN исследовался в [11] в проточном реакторе при  $p = 6$  Торр и температуре  $80 \div 140$  °C. На основе экспериментальных данных сделан вывод о протекании процесса сублимации (испарения) по каналу (2). Определено равновесное давление пара ADN при  $T = 80 \div 140$  °C. Масс-спектрометрическим методом определен состав продуктов термического разложения пара ADN при  $T = 160 \div 900$  °C и времени реакции  $0.034 \div 0.012$  с. Установлена эффективная константа скорости диссоциации пара ADN при  $T = 160 \div 320$  °C. Однако, как следует из анализа литературных данных, убедительные доказательства присутствия пара ADN в продуктах термического разложения и горения ADN отсутствуют. Пиролиз продуктов сублимации ADN в проточном реакторе при давлении  $p = 10$  Торр проводился в [12]. Продукты термического разложения ADN, полученные при температуре разложения 362 К, поступали в реактор, поддерживаемый при постоянной температуре. В выходном сечении реактора масс-спектрометрическим методом в зависимости от температуры реактора ( $T_1 = 373 \div 920$  К) исследован состав продуктов пиролиза. Экспериментальные данные сопоставлены с расчетными. Согласно [12] состав продуктов разложения ADN, поступающих в реактор, соответствует каналу сублимации (1). Результаты расчета процесса пиролиза продуктов сублимации ADN в условиях эксперимента [12] приведены в [15] и на рис. 3. Данные на рис. 3,а соответствуют каналу сублимации (1) (на входе в реактор в расчетах задавались молярные доли из [12]:  $\alpha_{N_2O} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha_{NH_3} = 1.21 \cdot 10^{-4}$ ,

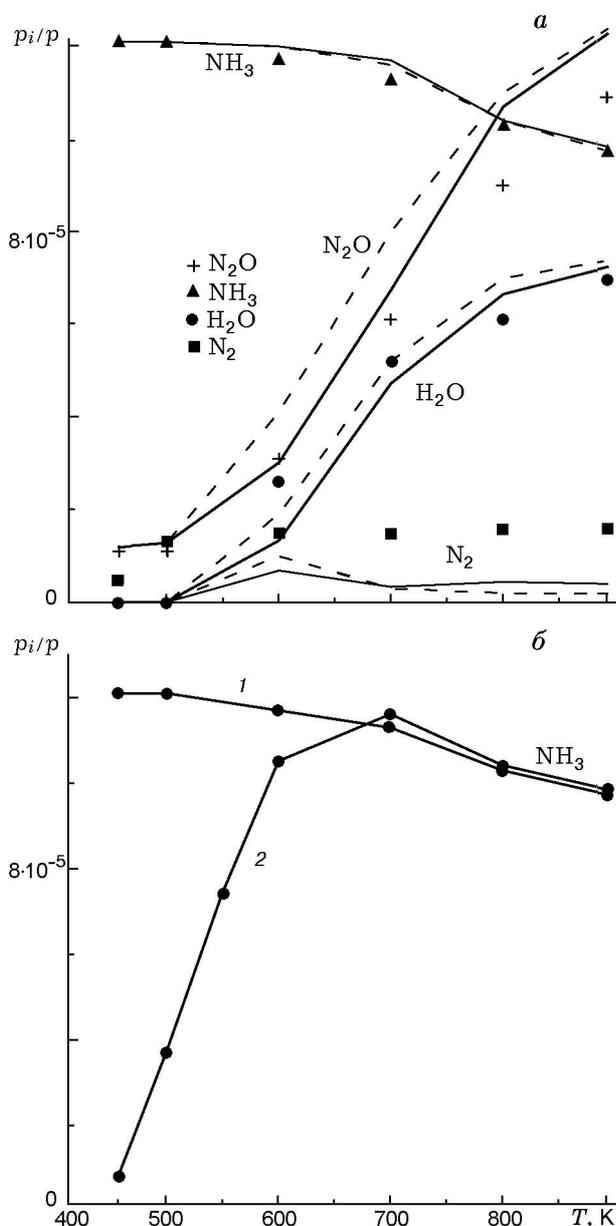


Рис. 3. Распределение молярных долей компонентов в выходном сечении реактора:  
 а — расчет в предположении протекания сублимации по каналу  $ADN_c \rightarrow NH_3 + HN(NO_2)_2$ , штриховые линии — расчет [12], точки — эксперимент [12]; б — 1 — эксперимент [12], 2 — расчет в предположении протекания сублимации по каналу  $ADN_c \rightarrow ADN_v$

$\alpha_{NDN} = 1.21 \cdot 10^{-4}$ ). В этом случае получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных. Расчетные данные на рис. 3, б соответствуют каналу сублимации (2) (во входном сечении реактора  $\alpha_v = 1.21 \cdot 10^{-4}$ ). В расчетах использована константа скорости

$K = 10^6 \exp(-11500/RT) [c^{-1}]$  [11] реакции диссоциации пара  $ADN_v \rightarrow NH_3 + HN(NO_2)_2$ . В этом случае расчетная зависимость не только количественно, но и качественно отличается от экспериментальной. С ростом температуры в выходном сечении реактора в эксперименте [12] молярная доля  $NH_3$  падает, в то время как в расчете при  $T_1 \leq 700$  К растет. Согласно приведенным на рис. 1–3 данным модель, основанная на протекании процесса испарения (сублимации) по каналу (2), приводит к качественному различию в поведении расчетного и экспериментального концентрационных профилей  $NH_3$ .

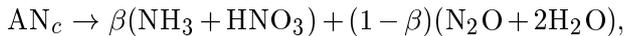
**Оценка вклада аэрозолей в тепловые процессы**

Мнения о роли аэрозолей в процессе горения  $ADN$  различны. Согласно [17] при  $p \geq 3$  атм вклад аэрозолей в химические процессы в пламени  $ADN$  мал вследствие их малого количества. В [9, 20] на основе анализа температурных профилей делается вывод, что наиболее вероятным источником, ответственным за рост температуры в первой, прилегающей к поверхности горения зоне пламени, являются аэрозоли. С целью оценки вклада аэрозолей в процесс тепловыделения нами проведены расчеты на основе граничных составов на поверхности горения, содержащих как аэрозоли  $AN_c$ , так и аэрозоли  $ADN_c$ . Данные о количестве аэрозолей, распределении по размерам и временам их разложения отсутствуют. Однако при заданной скорости регрессии частиц вариация молярной доли и диаметра частиц позволяет регулировать скорость и ширину зоны тепловыделения, провести оценку вклада аэрозолей в тепловые процессы. Молярная доля и начальный диаметр частиц в расчетах варьировались соответственно в пределах  $0 \leq \alpha_c \leq 0.1$  и  $1 \leq d \leq 20$  мкм, скорость регрессии частиц принималась равной линейной скорости горения  $ADN$ , соответствующей заданному давлению. В экспериментах молярные доли  $\alpha_{i,exp}$  определены как отношение количества молей  $i$ -го компонента к количеству молей газообразных компонентов. В расчетах молярная доля  $\alpha_i$  определена как отношение числа молей  $i$ -го компонента к общему числу молей газообразных и конденсированных компонентов. Поэтому при строгом сопоставлении расчетных данных с экспериментальными расчетные значения  $\alpha_i$  должны быть сопоставлены с  $\beta_i = (1 - \alpha_c)\alpha_{i,exp}$ . Ниже вследствие малых

значений  $\alpha_c$  расчетные данные сопоставлены с  $\alpha_{i, \text{exp}}$ .

### Аэрозоли $\text{AN}_c$

Процесс разложения аммиачной селитры описывался брутто-стадией разложения



учитывающей два основных канала разложения  $\text{AN}_{\text{liq}} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$  и  $\text{AN}_{\text{liq}} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ , с параметром  $\beta$  ( $0.3 \leq \beta \leq 0.55$ ), рассчитанным по отношению молярных долей  $\text{NH}_3$  к  $\text{N}_2\text{O}$  на основе экспериментальных данных [1, 22] по термическому разложению тонких пленок AN при  $T = 550 \div 383$  °C,  $p = 1$  атм. На поверхности горения задавались следующие составы:

$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{NO}$	$\text{HNO}_3$
0.301	0.074	0.24	0.08	0.185	0.077

HDN	$\text{AN}_c$
0.023	0.02

$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{NO}$	$\text{HNO}_3$
0.28	0.07	0.235	0.085	0.195	0.06

HDN	$\text{AN}_c$
0.025	0.05

$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{NO}$	$\text{HNO}_3$
0.275	0.07	0.245	0.085	0.215	0.06

HDN	$\text{AN}_c$
0	0.05

Результаты расчетов для указанных составов, содержащих аэрозоли  $\text{AN}_c$ , приведены на рис. 4 вместе с экспериментальными данными [10]. С целью оценки сверху вклада аэрозолей  $\text{AN}_c$  в рост температуры в расчетах используется постоянное значение  $\beta = 0.3$ . Как следует из расчетов, аэрозоли  $\text{AN}_c$  не являются эффективным источником тепловыделения, рост температуры обусловлен динитразовой кислотой. При исключении из состава динитрамида (рис. 4, а, кривая 3), в отличие от экспериментальных данных, температура не увеличивается у поверхности горения даже при  $\beta = 0.3$ . Кроме того, при  $\alpha_{\text{AN}} = 0.05$  появляются заметные различия между расчетными и экспериментальными значениями молярных долей и возрастают с ростом молярной доли  $\text{AN}_c$ . Однако аэрозоли  $\text{AN}_c$  могут вносить локальные

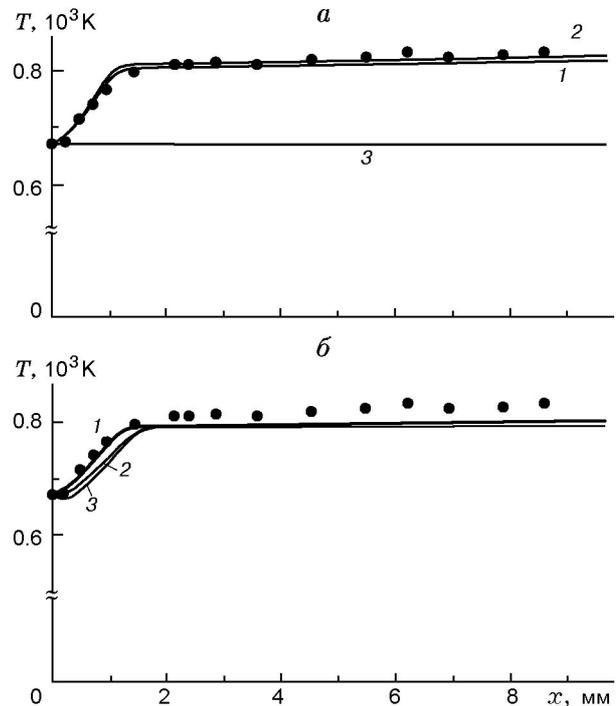


Рис. 4. Влияние аэрозолей  $\text{AN}_c$  на структуру пламени ADN:

$p = 3$  атм, точки — эксперимент [10]; а — 1 —  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.023$ ,  $\alpha_{\text{AN}} = 0.02$ ,  $d = 10$  мкм,  $\beta = 0.3$ , 2 —  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.025$ ,  $\alpha_{\text{AN}} = 0.05$ ,  $d = 1$  мкм,  $\beta = 0.3$ , 3 —  $\alpha_{\text{HDN}} = 0$ ,  $\alpha_{\text{AN}} = 0.05$ ,  $d = 10$  мкм,  $\beta = 0.3$ , б —  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.023$ ,  $\alpha_{\text{AN}} = 0.02$ ,  $\beta = 0.55$ ,  $d = 10$  (1), 3 (2), 1 мкм (3)

изменения в форму температурного профиля (рис. 4, б).

### Аэрозоли $\text{ADN}_c$

При оценке вклада аэрозолей  $\text{ADN}_c$  в химические процессы использовались составы на поверхности и брутто-стадии разложения, приведенные ниже:

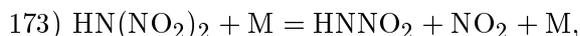
Состав А					
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{NO}$	$\text{HNO}_3$
0.315	0.075	0.22	0.08	0.19	0.08
HDN	$\text{ADN}_c$				
0.025	0.02				

Здесь брутто-стадия разложения  $\text{ADN}_c \rightarrow 1.184\text{H}_2\text{O} + 0.2819\text{N}_2 + 0.8832\text{N}_2\text{O} + 0.3007\text{NH}_3 + 0.7141\text{NO} + 0.3007\text{HNO}_3 + 0.09396\text{HDN}$  определена по составу 0.315 $\text{H}_2\text{O}$ , 0.075 $\text{N}_2$ , 0.235 $\text{N}_2\text{O}$ , 0.08 $\text{NH}_3$ , 0.19 $\text{NO}$ , 0.08 $\text{HNO}_3$ , 0.025 $\text{HDN}$ .

Состав В					
H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	NO	HNO <sub>3</sub>
0.29	0.075	0.2	0.08	0.18	0.08
HDN	ADN <sub>c</sub>				
0	0.1				

Здесь брутто-стадия разложения  $ADN_c \rightarrow 1.26H_2O + 0.3N_2 + 1.0N_2O + 0.32NH_3 + 0.8NO + 0.32HNO_3$  определена по составу 0.315H<sub>2</sub>O, 0.075N<sub>2</sub>, 0.25N<sub>2</sub>O, 0.08NH<sub>3</sub>, 0.2NO, 0.8HNO<sub>3</sub>.

Стехиометрические коэффициенты выше-приведенных брутто-стадий определены по составам, близким к экспериментальному составу 1. Горение смесей на основе ADN исследовалось в [9, 19]. При горении составов ADN+0.2% парафина при  $p = 1$  атм в прилегающей к поверхности горения зоне температура возрастала на  $\approx 110$  °С. Горение при  $p = 0.4$  атм протекало в беспламенном режиме. На расстоянии до 6 мм от поверхности горения температура в газовой фазе оставалась практически постоянной. При горении подогретого до 100 °С ADN на расстоянии до 10 мм от поверхности горения наблюдался слабый рост температуры. Расчеты газофазных процессов при горении составов ADN + 0.2% парафина при  $p = 0.4$  и 1 атм и подогретого до 100 °С ADN при  $p = 1$  атм выполнены как с учетом аэрозолей для варьируемых условий В, так и без их учета на основе варьируемого состава 2. Результаты расчетов приведены вместе с экспериментальными данными [9, 19] на рис. 5 и 6. В расчетах наряду с граничным составом варьировалась константа скорости  $K = 1.9 \cdot 10^{41} T^{-8.1} \exp(-21500/T)$  [с<sup>-1</sup>] стадии



полученная в [12] для  $p = 1$  атм. При вариации состава молярные доли ADN<sub>c</sub> (HDN) менялись вместе с молярной долей H<sub>2</sub>O. Согласно расчетам при  $p = 0.4$  и 1 атм источником тепловыделения в первой зоне пламени могут быть как аэрозоли ADN (в количестве  $\alpha_{ADN} \approx 0.1$ ), так и динитратовая кислота (в количестве  $\alpha_{HDN} \approx 0.015$ ), поступающие с поверхности горения. Более определенный вывод в пользу динитратовой кислоты как источника тепловыделения в приповерхностной зоне пламени при  $p \geq 3$  атм следует из экспериментальных данных [10] и результатов расчетов по оценке вклада аэрозолей в процесс тепловыделения.

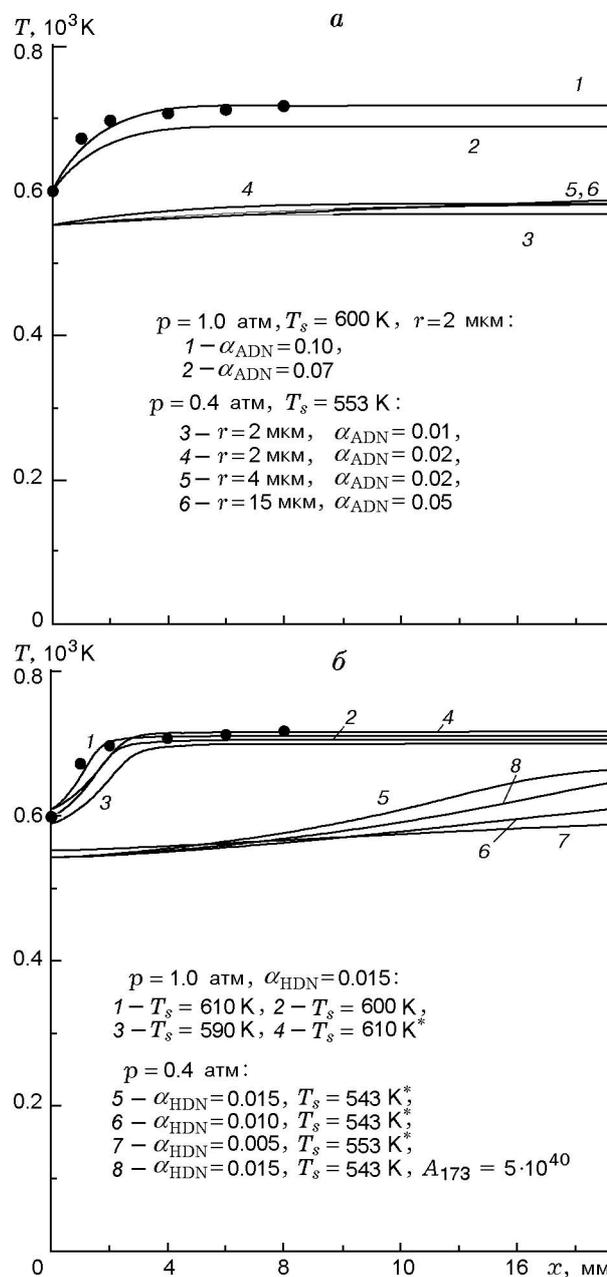


Рис. 5. Распределение температуры в пламени ADN + 0.2% парафина:

а — расчет с учетом аэрозолей ADN<sub>c</sub>,  $\alpha_{HDN} = 0$ ,  $p = 1$  атм,  $m = 5.9 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ; б — расчет без учета аэрозолей ADN<sub>c</sub>,  $p = 0.4$  атм,  $m = 2.26 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ; точки — эксперимент [9, 19], \* —  $A_{173} = 10^{41}$

Результаты расчетов для  $p = 3$  атм и условий А и В приведены на рис. 7. Процесс разложения аэрозолей протекает с выделением тепла. Аэрозоли распадаются на расстояниях 0.5, 2 и 5 мм соответственно при начальных диаметрах частиц 1, 4 и 10 мкм. При этом

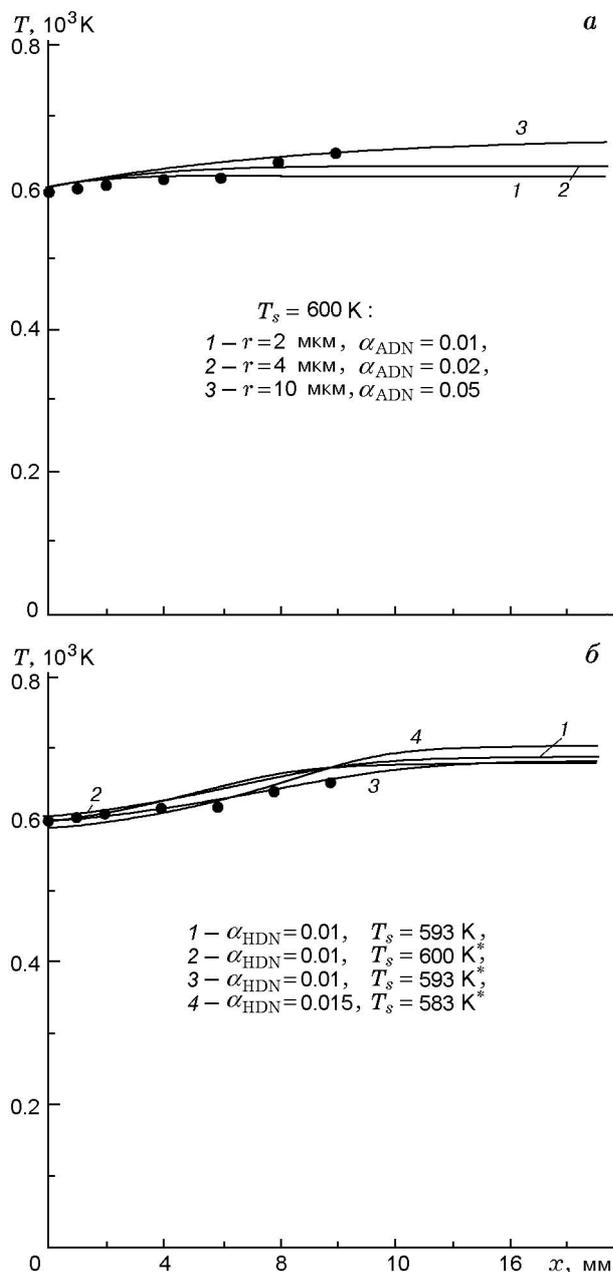


Рис. 6. Распределение температуры в пламени подогретого до  $100^\circ\text{C}$  ADN:

$p = 1 \text{ атм}, m = 15 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}), * - A_{173} = 10^{41},$   
 точки — эксперимент [9], *a* — расчет с учетом аэрозолей ADN<sub>c</sub>,  $\alpha_{\text{HDN}} = 0$ , *б* — расчет без учета аэрозолей ADN<sub>c</sub>

при исключении из граничного состава HDN для обеспечения экспериментально наблюдаемого роста температуры у поверхности горения необходима большая ( $\alpha_{\text{ADN}} \geq 0.1$ ) начальная концентрация аэрозолей (кривая 3 на рис. 7). При малых значениях молярной до-

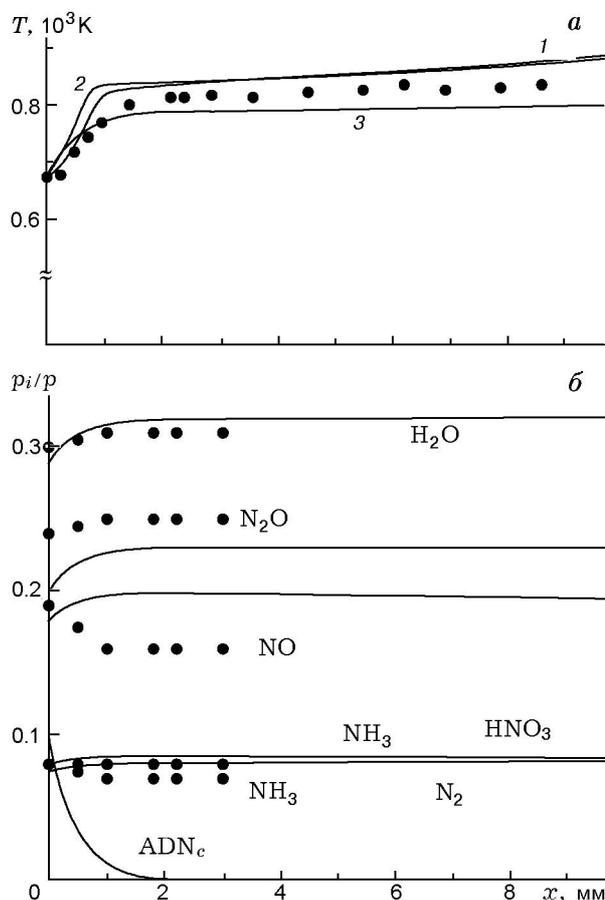


Рис. 7. Влияние аэрозолей ADN<sub>c</sub> на структуру пламени ADN:

$p = 3 \text{ атм}, T_s = 673 \text{ K}, m = 19.69 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}),$  точки — эксперимент [10]; 1 —  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.025, \alpha_{\text{ADN}} = 0.02, d = 10 \text{ мкм},$  условия А, 2 —  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.025, \alpha_{\text{ADN}} = 0.02, d = 1 \text{ мкм},$  условия А, 3 —  $\alpha_{\text{HDN}} = 0, \alpha_{\text{ADN}} = 0.10, d = 4 \text{ мкм},$  условия В; *б* — молярные доли приведены для условий 3

ли аэрозолей их влияние на структуру пламени невелико. Однако с ростом молярной доли расхождение между расчетными и экспериментальными данными возрастает и при  $\alpha_{\text{ADN}} = 0.1$  (см. рис. 7) наблюдается качественное различие: с ростом расстояния от поверхности горения в эксперименте молярные доли  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}$  уменьшаются, в то время как в расчете растут. Кроме того, в этом случае массовая доля ADN<sub>c</sub> велика ( $\approx 0.3$ ). В случае состава А и распада аэрозолей по каналу  $\text{ADN}_c \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2$  при изменении диаметра частиц от 10 до 1 мкм градиент температуры на поверхности горения убывает от нуля до отрицательного. При этом при  $d = 10 \text{ мкм}$  расчетные профили концентраций удовлетворительно совпа-

дают с экспериментальными. Наибольшее расхождение получается для  $\text{NH}_3$ . При исключении из состава HDN расхождение по температуре и концентрациям с экспериментальными данными значительно. Реакция разложения в расплавленном слое, а следовательно, и в аэрозольных частицах, поступающих из расплавленного слоя, частично завершена. Поэтому при разложении аэрозолей количество выделяющегося тепла меньше тепла, выделяющегося при разложении в тех же условиях частиц чистого ADN. И для обеспечения экспериментально наблюдаемого роста температуры у поверхности горения необходимо, чтобы молярная доля частиц превышала молярную долю частиц чистого ADN. Согласно приведенным данным, а также результатам расчетов, выполненных при  $0.4 \leq p \leq 60$  атм, основным, наиболее вероятным источником тепловыделения в первой зоне пламени при  $p \geq 3$  атм является динитразовая кислота, поступающая в соответствии с каналом испарения (1) с поверхности горения в количестве  $\alpha_{\text{HDN}} \leq 0.05$ . По-видимому, при  $p \geq 3$  атм аэрозоли могут вносить лишь малые изменения в структуру пламени.

#### Структура пламени в случае гомогенных составов на поверхности

Распределение температуры и молярных долей продуктов горения при  $p = 3$  атм приведены на рис. 8, 9. Данные рис. 8 получены при малой вариации состава 2 (в составе 2 задавались  $\alpha_{\text{N}_2} = 0.075$ ,  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.025$ ). Рост температуры непосредственно у поверхности горения связан с реакцией  $\text{NH}_3$  с  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ . В ходе реакции образуются заметные количества  $\text{NO}_2$  и  $\text{HNO}_2$ . Высокотемпературной зоне предшествует индукционная зона, характеризующаяся слабым ростом температуры. В высокотемпературной зоне пламени согласно расчетам тепловыделение обусловлено реакцией в смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{NO}/\text{NO}_2/\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$ .

На рис. 9 приведены профили температур в зависимости от температуры поверхности  $T_s$ , состава и констант скоростей стадий

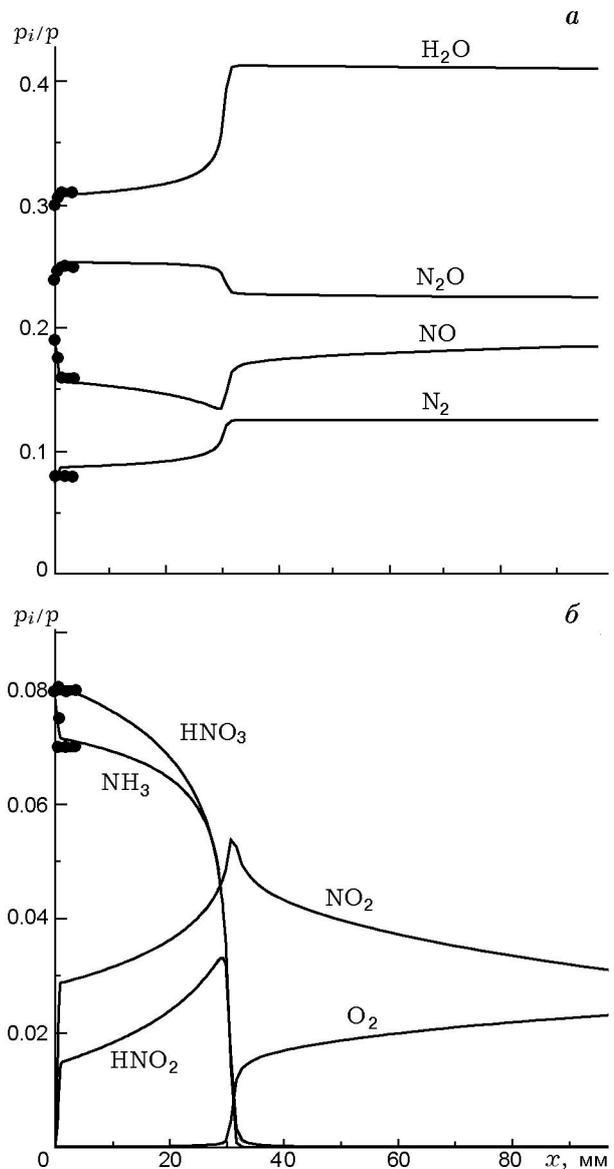
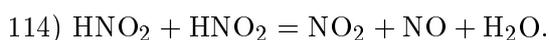
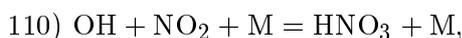
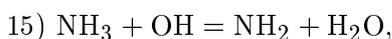


Рис. 8. Распределение молярных долей компонентов в пламени ADN:

$p = 3$  атм,  $T_s = 673$  К,  $m = 19.96$  кг/(м<sup>2</sup> · с),  $\alpha_{\text{NH}_3} = 0.08$ ,  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.025$ , точки — эксперимент [10]

В расчетах варьировались константы скорости из [15]. Кривая 1 на рис. 9 получена для состава 2. В зависимости от варьируемых параметров вторая зона расположена на расстоянии  $30 \div 80$  мм от поверхности горения, для принятых констант скоростей (кривая 1) — на расстоянии  $\approx 50$  мм. Влияние  $\text{NH}_2\text{O}$  (кривая 2) объясняется образованием в результате разложения HDN в заметных количествах диоксида азота ( $\alpha_{\text{NO}_2} \approx 0.03$ ) и тем, что при исключении

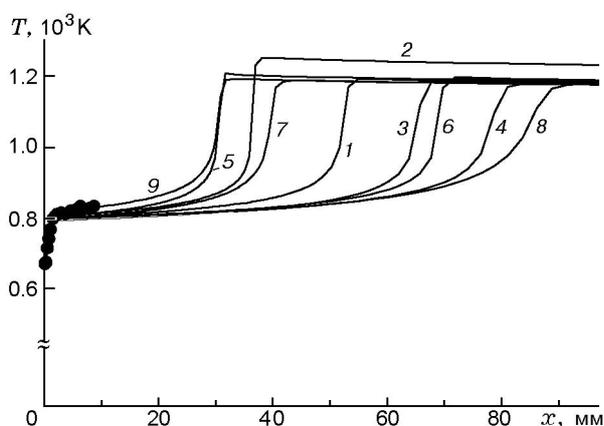
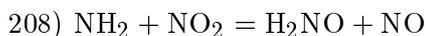


Рис. 9. Распределение температуры в пламени ADN:

точки — эксперимент [10];  $p = 3$  атм,  $m = 19.96$  кг/(м<sup>2</sup> · с), 1 — без вариаций ( $T_s = 673$  К,  $\alpha_{\text{NH}_3} = 0.08$ ,  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.02$ ), 2 — в отсутствие  $\text{NH}_2\text{O}$ , 3 —  $T_s = 663$  К, 4 —  $A_{15} = 1.5 \cdot 10^3$ , 5 —  $A_{15} = 3 \cdot 10^3$ , 6 —  $A_{110} = 8.3 \cdot 10^9$ , 7 —  $A_{110} = 1.88 \cdot 10^{10}$ , 8 —  $K_{114} = 6.2 \cdot 10^8 \exp(-8240/RT)$ , 9 —  $\alpha_{\text{NH}_3} = 0.08$ ,  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.025$

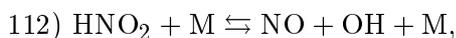
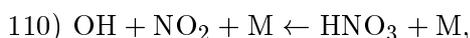
стадии



увеличивается расход  $\text{NH}_2$  по другим каналам, в частности по каналу



Это, вследствие большого теплового эффекта реакции 21, увеличивает тепловыделение, сужает индукционную зону. Для условий, соответствующих кривой 1, температура на расстоянии  $\approx 10$  мм приблизительно на  $25^\circ\text{C}$  ниже экспериментальной [10]. Задание в составе 2 молярных долей  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.025$ ,  $\alpha_{\text{N}_2} = 0.075$  дает полное совпадение расчетного и экспериментального профилей температуры (кривая 9). Структура пламени в этом случае приведена на рис. 8. Согласно расчетам определяющую роль в образовании высокотемпературной зоны играют стадии



как источники радикала  $\text{OH}$ . При невысоких давлениях высокотемпературная зона отделена от низкотемпературной зоной индукции. Ведущей в производстве радикала  $\text{OH}$ , играющего

важную роль в процессе горения, в зоне индукции является стадия 110. При небольших значениях молярной доли  $\text{HNO}_2$  и температуры радикал  $\text{OH}$  расходуется в стадии 112. С ростом молярной доли азотистой кислоты и температуры направление реакции 112 меняется, дополнительная генерация  $\text{OH}$  ведет к образованию высокотемпературной зоны. Вследствие высокой энергии активации стадии 110 при низких давлениях малые температурные возмущения в индукционной зоне приводят к конечному изменению расстояния отхода высокотемпературной зоны пламени от поверхности горения (см. рис. 9). Поэтому малые температурные возмущения в индукционной зоне, обусловленные присутствием примеси в образце или теплообменом реагирующего газа с окружающей средой, могут быть причиной расхождения как между экспериментальными, так и между расчетными и экспериментальными данными по отходу высокотемпературной зоны пламени от поверхности горения. Сильное влияние на положение высокотемпературной зоны оказывает стадия 114, регулирующая вследствие расходования азотистой кислоты выход радикала  $\text{OH}$ . Литературные данные по  $K_{114}$  имеют значительный разброс [23–25].

Для оценки данных по константе скорости стадии 114 проведены тестовые расчеты при  $T_s = 700$  К,  $p = 11, 21, 41$  атм и массовых скоростях горения из [9]. При  $K_{114} = 6.2 \cdot 10^8 \exp(-8240/RT)$  [23] или из [24] расстояние отхода высокотемпературной зоны от поверхности горения возрастает с ростом давления, что не согласуется с экспериментальными данными [9]. Аналогичный результат для указанных условий получается и при задании постоянной массовой скорости горения. Можно предположить, что константы скорости  $K_{114}$ , приводимые в [23, 24], являются завышенными, поэтому в расчетах используется константа  $K_{114}$  из [25].

Как следует из расчетов, экспериментальные данные [9, 10, 21] по положению высокотемпературной зоны пламени относительно поверхности горения при различных давлениях хорошо воспроизводятся в расчетах при использовании кинетического механизма [15]. А положение высокотемпературной зоны относительно поверхности горения может эффективно регулироваться малой вариацией констант скоростей стадий 110, 112, 114, 208. Расчетная структура реакционных зон при изменении

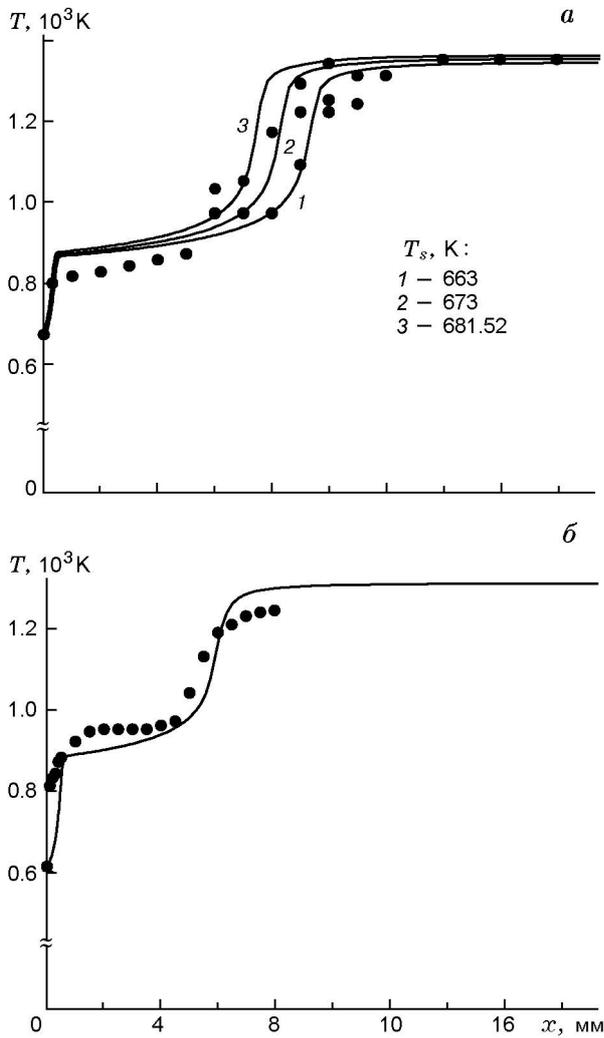


Рис. 10. Распределение температуры в пламени ADN:

*a* —  $p = 5$  атм,  $m = 23.85$  кг/(м<sup>2</sup> · с),  $\alpha_{\text{NH}_3} = 0.085$ ,  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.035$ ; точки — эксперимент [9]; *б* —  $p = 5$  атм,  $m = 24$  кг/(м<sup>2</sup> · с),  $T_s = 613$  К,  $\alpha_{\text{NH}_3} = 0.089$ ,  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.05$ ; точки — эксперимент [21]

давления качественно подобна, сопоставление с экспериментальными данными [9, 10] приведено в [14, 16] при  $p = 3 \div 41$  атм. Расчетные профили температуры в пламени ADN в интервале  $p = 5 \div 60$  атм сопоставлены с экспериментальными [9, 21] на рис. 10–12. Экспериментальные значения  $T_s$  [21] равны 613, 618, 628, 641, 651 К при  $p = 5, 10, 20, 40, 60$  атм соответственно. В расчетах варьировалась константа скорости  $K_{15} = 8 \cdot 10^5 T^{1.05} \exp(-700/RT)$ . Расчеты выполнены для составов, согласованных с законами сохранения элементов и энер-

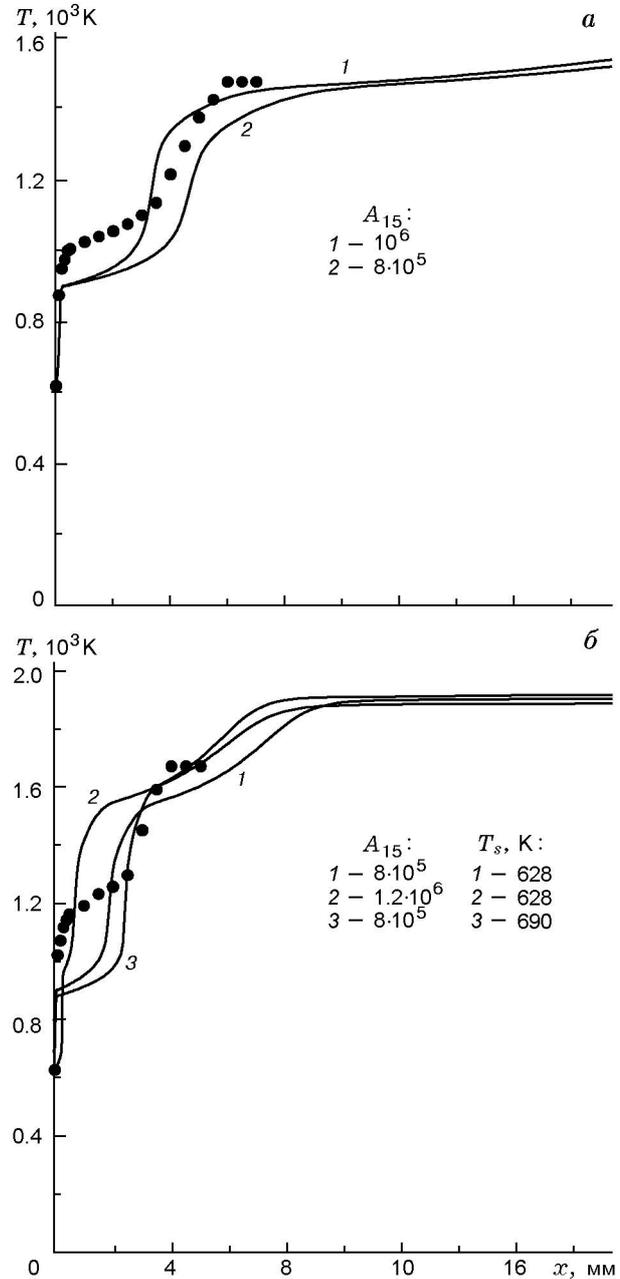


Рис. 11. Распределение температуры в пламени ADN:

точки — эксперимент [21], линии — расчет: *a* —  $p = 10$  атм,  $m = 29$  кг/(м<sup>2</sup> · с),  $T_s = 618$  К,  $\alpha_{\text{NH}_3} = 0.109$ ,  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.05$ ; *б* —  $p = 20$  атм,  $m = 33.6$  кг/(м<sup>2</sup> · с),  $\alpha_{\text{NH}_3} = 0.119$ ,  $\alpha_{\text{HDN}} = 0.05$ , кривая 3 — исключена  $\text{NH}_2\text{NO}_2$

гии. Дисбаланс по элементам не превышает 6 %. Энтальпия смеси, рассчитанная при значениях  $T_s$ , взятых из [21], лежит в пределах  $-281 \div -264$  ккал/кг. Экспериментальные значения  $T_s$  в [21] меньше, а скачок температу-

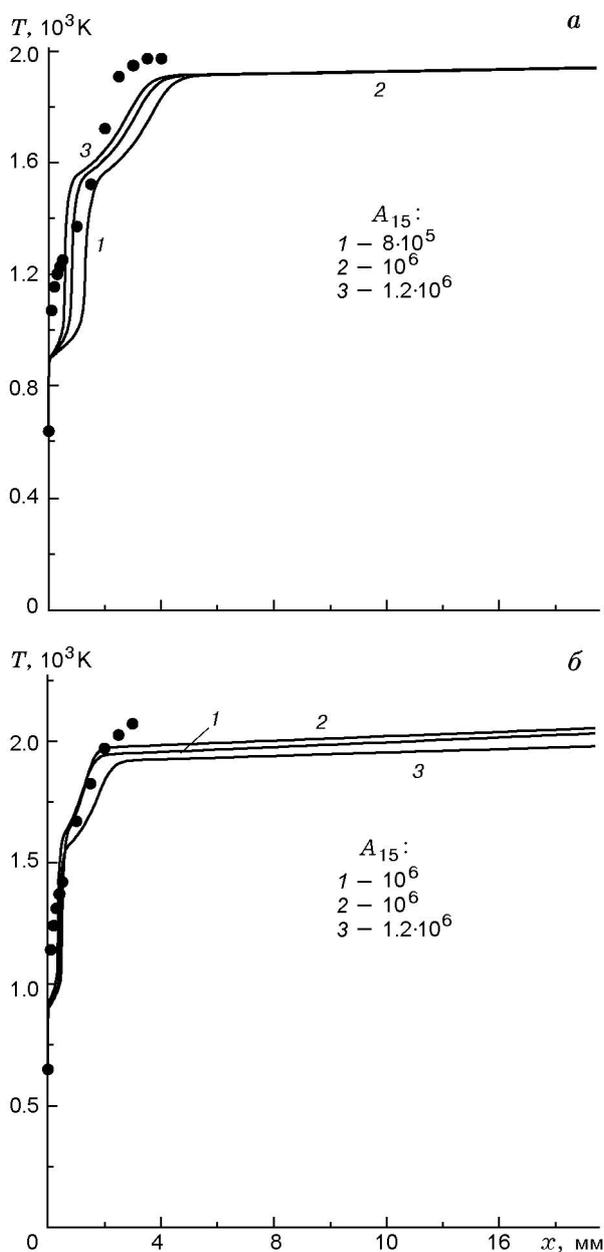


Рис. 12. Распределение температуры в пламени ADN:

точки — эксперимент [21], линии — расчет: а —  $p = 40$  атм,  $m = 46.4$  кг/( $m^2 \cdot c$ ),  $T_s = 641$  К,  $\alpha_{NH_3} = 0.119$ ,  $\alpha_{HDN} = 0.05$ ; б —  $p = 60$  атм,  $m = 57.6$  кг/( $m^2 \cdot c$ ),  $T_s = 651$  К, 1, 3 —  $\alpha_{NH_3} = 0.119$ ,  $\alpha_{HDN} = 0.05$ , 2 —  $\alpha_{NH_3} = 0.129$ ,  $\alpha_{HDN} = 0.05$

ры у поверхности горения больше, чем в [9]. Поэтому при согласовании расчетных данных с экспериментальными [21] в «граничных» составах использованы молярные доли  $NH_3$  и  $HN(NO_2)_2$  несколько большие, чем при согласовании с данными [9].

### Третья зона тепловыделения в пламени ADN. Разложение $N_2O$ и $NO$ , формирование равновесных составов $O_2$ , $H_2O$ , $N_2$

Третья зона пламени обусловлена процессами разложения  $N_2O$  и  $NO$  и образования конечных, равновесных продуктов  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ . Равновесные составы и температуры, рассчитанные в предположении адиабатического сжигания образцов ADN, приведены в таблице. В расчетах начальная температура образцов полагалась равной 298 К, а энтальпия образования ADN при этой температуре —  $-270.2$  или  $-282.3$  ккал/кг.

В случае граничных условий, соответствующих экспериментальным данным [21], равновесное состояние смеси в расчетах достигается на меньшем расстоянии от поверхности горения по сравнению с граничными условиями из [9], вследствие более высоких температур во второй зоне по сравнению с [9]. Так, при  $p = 40$  атм равновесное состояние достигается на расстоянии  $\approx 1$  м от поверхности горения. Таким образом, кинетический механизм [15] и рассчитанные наборы температуры и молярных долей, соответствующие термодинамическим свойствам и химическому составу ADN, позволяют моделировать химические процессы во всей зоне пламени ADN. Результаты рас-

$p$ , атм	$T$ , К	$O_2$	$H_2O$	$N_2$	$OH$	$NO$
$\Delta H_f^0(298) = -270.2$ ккал/кг						
1	2 079.8	0.1946	0.3956	0.3957	0.00612	0.00683
6	2 090.8	0.1952	0.3972	0.3960	0.00412	0.00704
10	2 092.8	0.1953	0.3975	0.3960	0.00367	0.00708
20	2 095.2	0.1953	0.3979	0.3960	0.00312	0.00729
40	2 097.7	0.1955	0.3983	0.3961	0.00265	0.00717
100	2 100	0.1956	0.3986	0.3961	0.00213	0.00722
$\Delta H_f^0(298) = -282.3$ ккал/кг						
1	2 054.7	0.1950	0.3961	0.3960	0.00546	0.00646
6	2 064.3	0.1955	0.3975	0.3962	0.00366	0.00668
10	2 066.1	0.1956	0.3978	0.3962	0.00324	0.00681
20	2 068.7	0.1956	0.3982	0.3913	0.00276	0.00668
40	2 070.7	0.1958	0.3985	0.3964	0.00235	0.00671
100	2 072.6	0.1959	0.3988	0.3964	0.00188	0.00675

четов, выполненных на основе этих наборов, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по химической структуре различных зон пламени ADN.

### ВЫВОДЫ

1. Для описания химических процессов в пламени ADN предложен детальный кинетический механизм [15], оценены константы скоростей малоизученных стадий, рассчитаны наборы температуры и молярных долей, соответствующие термодинамическим свойствам и химическому составу ADN [14, 16].

2. Вследствие отсутствия единого мнения о процессе сублимации (испарения) ADN проведены расчеты процесса пиролиза продуктов сублимации и горения в предположении протекания сублимации (испарения) по каналам  $ADN_c \rightarrow NH_3 + HN(NO_2)_2$  и  $ADN_c \rightarrow ADN_v$ . Экспериментальные данные по пиролизу [12] и горению [9, 10, 21] хорошо воспроизводятся в расчетах в предположении протекания сублимации (испарения) по каналу  $ADN_c \rightarrow NH_3 + HN(NO_2)_2$ . Предположение о протекании процесса по каналу  $ADN_c \rightarrow ADN_v$  ведет к качественному расхождению между расчетными и экспериментальными данными по аммиаку. Это подтверждает диссоциативный характер процесса сублимации (испарения) ADN.

3. Согласно оценкам, среди частиц  $HN(NO_2)_2$ ,  $ADN_v$  и аэрозолей наиболее вероятным источником тепловыделения в первой, примыкающей к поверхности горения зоне пламени является динитразовая кислота  $HN(NO_2)_2$ , поступающая с поверхности горения в соответствии с каналом диссоциативного испарения ADN. Учет аэрозолей в количестве  $\alpha_c \leq 0.02$  приводит лишь к малым изменениям температуры и молярных долей измеряемых в эксперименте компонентов.

4. Вторая, высокотемпературная зона пламени обусловлена протеканием химических процессов в смеси  $NH_3/N_2O/NO/NO_2/HNO_2/HNO_3$ . Ведущую роль в воспламенении продуктов горения ADN играют реакции с участием  $HNO_2$  и  $HNO_3$ . Реакция  $110 \text{ OH} + NO_2 + M \leftarrow HNO_3 + M$  является основным источником радикала OH, который расходуется в стадии  $15 \text{ NH}_3 + OH \rightarrow NH_2 + H_2O$  и стадии  $112 \text{ HNO}_2 + M \rightleftharpoons NO + OH + M$ . При достижении в смеси температуры  $\approx 1000 \text{ K}$  направленные реакции 112 меняются. Дополнительная

генерация OH приводит к резкому росту температуры, образованию высокотемпературной зоны пламени. Вследствие больших значений энергии диссоциации стадий 110 и 112, расстояние отхода высокотемпературной зоны пламени от поверхности горения при низком и умеренном давлении сильно зависит от малых изменений температуры в конце первой зоны пламени, обусловленных наличием примесей в ADN и теплообменом реагирующего газа с окружающей средой.

5. Третья зона пламени обусловлена процессами деструкции  $N_2O$  и NO и образования конечных равновесных продуктов  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Brill T. B., Brush P. J., Patil D. G. Thermal decomposition of energetic materials 58. Chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature // Combust Flame. 1993. V. 92, N 1, 2. P. 178–186.
2. Fetherolf B. L., Litzinger T. A. Physical and chemical processes governing the  $CO_2$  laser-induced deflagration of ammonium dinitramide (ADN) // 29th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, Hampton, USA, 19–23 Oct., 1992. V. 2. P. 327–338.
3. Rossi M. J., Bottaro J. C., McMillen D. F. The thermal decomposition of the new energetic material ammonium dinitramide ( $NH_4N(NO_2)_2$ ) in relation to nitramide ( $NH_2NO_2$ ) and  $NH_4NO_3$  // Intern. J. Chem. Kinetics. 1993. V. 25. P. 549–570.
4. Snelson A., Tulis A. J. Vaporisation of  $NH_4N(NO_2)_2$  and tentative identification of  $HN(NO_2)_2$  by ir matrix isolation spectroscopy // Nineteenth Intern. Pyrotechnics Seminar. Christchurch, New Zeland. 20–25 February, 1994. P. 531–544.
5. Manelis G. B. Thermal decomposition of dinitramide ammonium salt // 26th Intern. Annu. Conf. of ICT, 04.07–07.07 1995, «Pyrotechnics Basic Principles. Technology, Application». P. 15.1–15.15.
6. Lobbecke S., Krause H., Pfeil A. Thermal behavior of ammonium dinitramide // 27th Intern. Annu. Conf. of ICT, 25.06–28.06 1996, «Energetic Materials — Technology, Manufacturing and Processing». P. 143.1–143.4.
7. Lobbecke S., Krause H., Pfeil A. Thermal decomposition and stabilization of ammonium dinitramide (ADN) // Combustion and Detonation. 28th Intern. Annu. Conf. of ICT, June 24–June 27 1997, Karlsruhe, Federal Republic of Germany. P. 112.1–112.8.

8. **Korobeinichev O., Shmakov A., Paletsky A.** Thermal decomposition of ammonium dinitramide and ammonium nitrate // *Ibid.* P. 41.1–41.11.
9. **Fogelzang A. E., Sinditskii V. P., Egorshhev V. Y., et. al.** Combustion behavior and Flame structure of Ammonium Dinitramide // *Ibid.* P. 99.1–99.14.
10. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Shmakov A. G.** Molecular-beam mass-spectrometry to ammonium dinitramide combustion chemistry studies // *J. of Propulsion and Power.* 1998. V. 14, N 6. P. 991–1000.
11. **Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Большова Т. А.** Исследование термического разложения паров АДНА в двухтемпературном проточном реакторе // *Физика горения и взрыва.* 2002. Т. 38, № 3. С. 37–47.
12. **Park J., Chakraborty D., Lin M. C.** Thermal decomposition of gaseous ammonium dinitramide at low pressure: kinetic modeling of product formation with ab initio MO / с VRRKM calculations // *Twenty-Seventh Symp. (Intern.) on Combustion.* The Combustion Inst., 1998. P. 2351–2357.
13. **Mebel A. M., Lin M. C., Morokuma K., Melius C. F.** Theoretical study of the gas-phase structure, thermochemistry, and decomposition mechanisms of  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  and  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$  // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99, N 18. P. 6842–6848.
14. **Ермолин Н. Е.** Моделирование химических процессов в пламени динитрамида аммония // Третья международная конференция «Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и в ствольных системах» (ИСОС 99), Россия, Ижевск, 7–9 июля 1999 г. Ижевск: Изд-во Ин-та прикладной механики УрО РАН, 2000. С. 700–718.
15. **Ермолин Н. Е.** Моделирование процесса пиролиза продуктов сублимации динитрамида аммония в условиях низких давлений // *Физика горения и взрыва.* 2004. Т. 40, № 1. С. 103–121.
16. **Ермолин Н. Е.** Структура пламени динитрамида аммония // Четвертая международная конференция «Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и в ствольных системах» (ИСОС 2002), Россия, Москва, 12–16 ноября 2002 г. Ижевск: Изд-во Ин-та прикладной механики УрО РАН, 2004. С. 341–368.
17. **Fetherolf B. L., Litzinger T. A.**  $\text{CO}_2$  laser — induced combustion of ammonium dinitramide (ADN) // *Combust. Flame.* 1998. V. 114, N 3/4. P. 515–530.
18. **Денисюк А. П., Кулешова Т. М., Шепелев Ю. Г.** Горение динитроамидата аммония и его смесей с органическими горючими // *Докл. АН.* 1999. Т. 368, № 3. С. 350–353.
19. **Sinditskii V. P., Egorshhev V. Y., Levshenkov A. I., Serushkin V. V.** Combustion of ammonium dinitramide. Part 2: Combustion mechanism // *J. Propulsion and Power.* 2006. V. 22, N 4. P. 777–785.
20. **Sinditskii V. P., Egorshhev V. Y., Levshenkov A. I., Serushkin V. V.** Combustion peculiarities of chlorine-free oxidizers ADN and HNF // *Third International High Energy Materials Conference and Exhibit.* Thiruvananthapuram, India, December 6–8, 2000. P. 489–494.
21. **Zenin A. A., Puchkov V. M., Finjakov S. V.** Physics of ADN combustion // *AIAA Paper N 99-0595.* 1999.
22. **Russell T. P., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 31-fast thermolysis of ammonium nitrate, ethylene diammonium dinitrate and hydrazinium nitrate and the relationship to the burning rate // *Combust. Flame.* 1989. V. 76, N 3, 4. P. 393–401.
23. **He Y., Kolby E., Shumaker P., Lin M. C.** Thermal reaction of  $\text{CH}_2\text{O}$  with  $\text{NO}_2$  in the temperature range 393–476 K: FTIR product measurement and kinetic modeling // *Intern. J. Chem. Kinetics.* 1989. V. 21, N 11. P. 1015–1027.
24. **Lin M. C., He Y., Melius C. F.** Theoretical interpretation of the kinetics and mechanisms of the  $\text{HNO} + \text{HNO}$  and  $\text{HNO} + 2\text{NO}$  reaction with a unified model // *Intern. J. Chem. Kinetics.* 1992. V. 24, N 8. P. 489–516.
25. **Mebel A. M., Lin M. C., Melius C. F.** Rate Constant of the  $\text{HONO} + \text{HONO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$  reaction from ab initio MO and TST calculations // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102, N 10. P. 1803–1807.

*Поступила в редакцию 27/VI 2006 г.*