

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

СТАЦИОНАРНОЕ ГОРЕНИЕ ПАРООБРАЗНОГО ГИДРАЗИНА

А. П. Алексеев, Г. Б. Манелис
(Черноголовка)

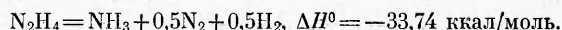
Пламя при разложении гидразина исследовалось во многих экспериментальных и теоретических работах. Интерес к этому соединению вызван целым рядом причин, среди которых важную роль играет относительно простой состав конечных и промежуточных продуктов распада, так как молекула гидразина содержит атомы всего двух элементов. Данные по кинетике термического разложения N_2H_4 использованы в ряде работ для вычисления нормальной скорости распространения пламени. Решалась и обратная задача — из зависимостей скорости пламени от давления и температуры находились суммарный кинетический порядок реакции и эффективная энергия активации.

В работе [1] сделана попытка сопоставления экспериментальных данных по горению парообразного гидразина с расчетом на основе теории Зельдовича и Франк-Каменецкого. В [1] принято допущение о том, что лимитирующей стадией реакции является мономолекулярный процесс $N_2H_4 \rightarrow 2NH_2 - 60$ ккал ($k = 4 \cdot 10^{12} \cdot \exp(60000/RT) \text{ с}^{-1}$ [2]). По приближенной формуле

$$u_0 = \sqrt{\frac{2\lambda k}{\rho_0 Q (T_r - T_0)} \cdot \left(\frac{RT_r^2}{E}\right)^2} \quad (1)$$

($T_0 = 423$ К, $T_r = 1930$ К, $\rho_0 = 9,25 \cdot 10^{-4}$ г/см³, $\lambda = 0,00067$ ккал/(см·с·град), $Q = 1000$ ккал/г) вычислена скорость пламени относительно свежей смеси ($u_0 = 111$ см/с), экспериментальное же значение $u_0 = 200$ см/с. Хотя такое совпадение теории и эксперимента авторы [1] посчитали достаточно хорошим, последующие работы других авторов заставили вернуться вновь к рассмотрению вопроса о горении гидразина. Измеренная в [3] энергия активации при горении гидразина оказалась значительно меньше 60 ккал/моль. В связи с этим в [3] сделано предположение, что разложение гидразина следует цепному механизму, и предложена соответствующая схема распада. Учет цепного характера реакции разложения гидразина сделан в работе [4]. Расчеты [4] и эксперимент [1] находятся в хорошем согласии. В [5] приведены расчеты скорости горения гидразина на основе предположения о стационарном состоянии и без использования этого предположения. Результаты расчетов незначительно отличаются друг от друга и от экспериментальных данных [1].

Следует несколько подробнее остановиться на работе [6], где исследовано горение парообразного гидразина в закрытом сосуде и жидкого гидразина в трубках разного диаметра при давлениях ниже атмосферного. Для паров гидразина авторы установили отсутствие зависимости скорости пламени от давления (диапазон давлений 20—80 мм рт. ст.), что свидетельствовало о втором порядке суммарной реакции в пламени. Опыты с разбавлением парообразного гидразина аргоном, гелием, азотом, аммиаком показали, что скорость пламени снижается главным образом за счет уменьшения температуры. Температура пламени при адиабатическом сгорании смесей при постоянном давлении и начальной температуре 62°C вычислялась на основании уравнения

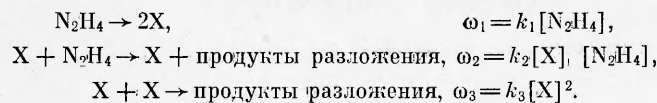


В соответствии с тепловой теорией распространения пламени для реакции второго порядка в [6] используется выражение

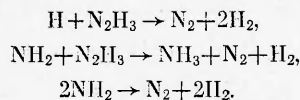
$$\lg \frac{u_{II}^2 (T_r - T_0)^2}{\lambda T_r^6} = \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_r} + \text{const} \quad (2)$$

(u_{II} — линейная скорость распространения пламени относительно продуктов сгорания, см/с) для нахождения величины энергии активации. Спрямление эксперимен-

тальных данных по (2) дает $E=36$ ккал/моль, что существенно меньше величины (60 ккал/моль), необходимой для реакции $N_2H_4 \rightarrow 2NH_2$. Следуя [3], авторы [6] предполагают наличие цепной реакции. В [6] механизм реакции представлен в наиболее общем виде



С применением условия стационарности для скорости реакции на стадии распространения получено выражение $k_2(2k_1/k_3)^{1/2} [N_2H_4]^{3/2}$. Второй порядок реакции по давлению возможен, если величина k_1 пропорциональна давлению, а k_2 не зависит от давления. Это наиболее вероятно при низких давлениях, когда скорость стадии иницирования определяется скоростью активации гидразина, а конечная стадия при тройных соударениях происходит довольно редко. На конечной стадии имеют место реакции



Таким образом, цепной механизм реакции, по мнению авторов [6], согласуется с реакцией второго порядка, наблюдаемой в пламени гидразина при низких давлениях.

Цель настоящей работы — расчет нормальной скорости горения парообразного гидразина с использованием кинетики его мономолекулярного распада, полученной в последние годы методом ударных волн. Метод ударных волн дает возможность осуществить термический распад гидразина в таких условиях, когда его будет определять только мономолекулярная стадия разрыва связи H_2N-NH_2 . Мономолекулярный распад гидразина изучен в области низкого давления, где скорость процесса определяется столкновительной активацией, и в области высокого давления, характеризующейся спонтанным распадом активированной молекулы. Изучена также переходная область. Температурный интервал в опытах близок к тому интервалу, который наблюдается в пламени гидразина

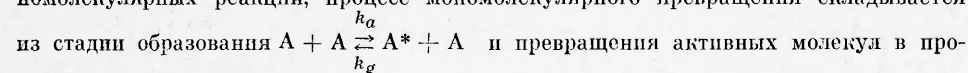
В работах [7—9] экспериментально определены константы скорости мономолекулярного разложения гидразина, а в [9] проведен также анализ этих данных в рамках статистической теории в формулировках Райса, Рамспергера, Касселя, Маркуса (RRKM); Кекка, Калелкара; Трое и Вагнера. В области высоких давлений (100—300 атм) для температурного интервала 1100—1400 К получено

$$k_\infty = 10^{13.6 \pm 0.4} \exp\left(-\frac{53000 \pm 2000}{RT}\right) \text{ с}^{-1}. \text{ В области низких давлений } (< 2 \text{ атм, } 1100-1600 \text{ К}) \text{ получено } k_0 = 10^{15.37 \pm 0.5} \exp\left(-\frac{39700 \pm 2000}{RT}\right) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) \text{ [9].}$$

Согласно [9], наилучшее совпадение теории и эксперимента в области низких давлений дает вариант статистической теории в формулировке Кекка [10].

Таким образом, если сопоставить результаты экспериментов, полученные методом ударных волн, с результатами экспериментов при горении гидразина в области низких давлений, то обнаружится их корреляция, а именно низкая величина энергии активации и второй порядок в законе распада. Это обстоятельство возвращает к допущению, выдвинутому в [1], о лимитирующей роли мономолекулярного процесса в зоне горения. Знание истинной кинетики мономолекулярного распада гидразина позволяет провести расчет скорости его горения и сравнить с имеющимися экспериментами. Истинная кинетика зависит от условий проведения эксперимента — от давления и температуры, соответственно которым меняются величины энергии активации и константы скорости. Как показано в [9], эти величины можно рассчитать на основе теории Кекка. Однако сам расчет достаточно трудоемок и требует применения вычислительной машины. Поэтому представляет интерес возможность приближенного расчета энергии активации и константы скорости мономолекулярного распада гидразина, если из эксперимента известны величины k_∞ и k_0 .

Согласно теории Линдемманна, служащей основой всех современных теорий мономолекулярных реакций, процесс мономолекулярного превращения складывается



дукты реакции $A^* \xrightarrow{k_p} \text{продукты реакции}$. Предполагая стационарность концентрации A^* , для константы скорости можно получить выражение

$$k = \frac{k_a k_p [A]}{k_g [A] + k_p}.$$

Когда давление велико, $k = k_\infty = k_a k_p / k_g$, в случае малых давлений $k = k_0 [A] =$

$= k_a [A]$. Выражение для константы скорости через величины k_∞ и k_0 приобретает вид

$$k = \frac{[A] k_\infty}{[A] + k_\infty/k_0} \quad (3)$$

Заменяя $[A]$ полным давлением, имеем

$$k = \frac{p k_\infty}{p + RT \cdot k_\infty/k_0} \quad (3')$$

Для гидразина $k_\infty = 10^{13,6} \exp\left(-\frac{53000}{RT}\right) \text{ с}^{-1}$; $\frac{k_\infty}{k_0} = 10^{-1,77} \exp\left(-\frac{13300}{RT}\right) \text{ моль/см}^3$.

Для нахождения энергии активации уравнение Аррениуса запишем в виде $E_{\text{эфф}} = RT^2 \cdot d \ln k/dT$. После дифференцирования получаем

$$E_{\text{эфф}} = E_1 - \frac{RT \cdot k_\infty/k_0 (RT + \Delta E)}{p + RT \cdot k_\infty/k_0}, \quad (4)$$

где $E_1 = 53\,000$ кал/моль; $\Delta E = E_1 - E_2 = 53\,000 - 39\,700 = 13\,300$ кал/моль.

Представляет интерес сопоставить расчет константы скорости по уравнению (3) с экспериментальными данными и расчетом по теории Кекка, которые приведены в [9]. Такое сопоставление приведено на рисунке для зависимости отношения k/k_∞ от концентрации при 1300 К (1 — эксперимент [9], 2 — расчет по теории [9], 3 — расчет по теории Линдемманна). При $[M] = 10^{-6}$ моль/см³ k/k_∞ по теории Кекка отличается от соответствующего отношения по теории Линдемманна не более чем в два раза. С ростом концентрации эта разница становится несущественной. Это обстоятельство, по крайней мере для гидразина, позволяет применить для расчетов константы скорости (3) и (3'). Теперь, имея рабочие формулы (3') и (4), можно провести расчет скорости горения гидразина применительно к опытам [6]. Расчет будем вести по приближенной формуле (1), которая легко преобразуется к виду

$$u_0 = \frac{RT_\Gamma^2}{E} \sqrt{\frac{2\lambda k RT_0}{pQ(T_\Gamma - T_0)}}, \quad (5)$$

где p — парциальное давление гидразина в смеси, мм рт. ст.

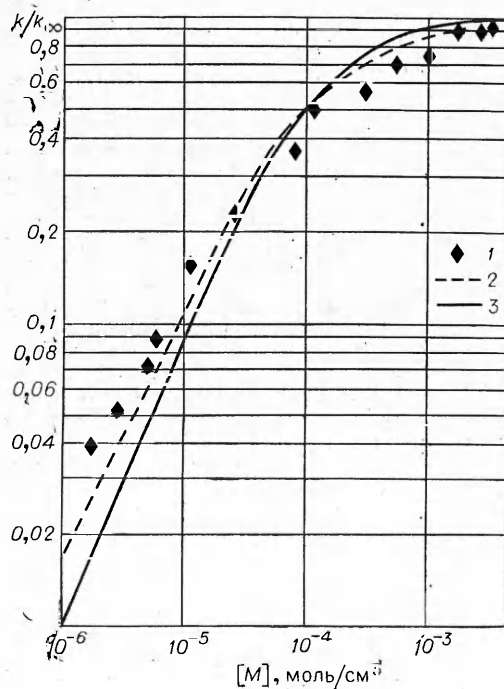
В таблице представлены данные по горению парообразного гидразина и результаты расчетов по формулам (3') — (5), причем в (3') и (4) p — полное давление. Сравнивая расчетные значения u_0 с экспериментом, можно отметить их практическое совпадение. Эффективная энергия активации в пределах ошибки эксперимента также совпадает с расчетом.

Следует отметить, что наклон прямой, выражаемый уравнением (2), в пределах разброса экспериментальных данных может быть описан аналогичным уравнением для реакции первого порядка

$$\lg \frac{u_0(T_\Gamma - T_0)}{\lambda T_\Gamma^4} = \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_\Gamma} + \text{const}. \quad (6)$$

Действительно, выражения под знаком логарифма в (2) и (6) отличаются множителем $(T_\Gamma - T_0)/T_\Gamma^2$. Значения логарифма этого множителя на краях температурного интервала 1500—1900 К (температуры, наблюдаемые в опытах Грея) отличаются друг от друга на 0,1, что соответствует разбросу экспериментальных точек. В области малых давлений константа скорости примерно пропорциональна давлению, и наблюдаемая в опытах [6] независимость скорости горения от давления согласуется с формулой (5).

Таким образом, расчеты нормальной скорости распространения пламени парообразного гидразина



Скорость пламени в смесях гидразина с разбавителями
(давление гидразина 50,2 мм рт. ст., начальная температура 62°C)

Разбавитель	Данные [6]					Расчет по формулам (3')—(5)		
	p , мм рт. ст.	T_r , К	$\lambda \cdot 10^6$, ккал/см·с·град	u_{II} , см/с	u_0 , см/с	$k \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹	$E_{эфф}$, ккал/моль	u_0 , см/с
—	—	1904	759	1330	117	2,80	35,93	116
He	0,99	1846	781	1070	98	2,13	36,04	98
	1,88	1797	795	852	81	1,65	36,14	84
	2,02	1790	797	814	78	1,60	36,16	81
Ar	1,01	1845	686	1050	96	2,12	36,05	92
	2,02	1790	625	770	74	1,60	36,16	73
	3,02	1738	573	644	64	1,20	36,26	57
	4,00	1690	531	478	49	0,91	36,36	46
	5,02	1645	493	400	43	0,68	36,46	37
	6,02	1602	461	314	35	0,52	36,55	30
	7,00	1563	432	234	27	0,40	36,63	25
	7,99	1526	407	174	21	0,30	36,71	20
N ₂	1,24	1792	668	823	78	1,59	36,15	75
	2,50	1694	594	547	55	0,90	36,36	49
	5,02	1534	489	233	27	0,31	36,69	23
H ₂	0,84	1831	796	1020	94	1,96	36,07	94
	2,64	1696	844	636	64	0,92	36,35	59
NH ₃	0,74	1790	712	869	82	1,56	36,16	77

Примечание. p — давление разбавителя.

на основе данных по кинетике мономолекулярного распада и сравнение этих расчетов с экспериментом позволяют заключить, что реакция $N_2H_4 \rightarrow 2NH_2$ является лимитирующей в процессе горения.

Поступила в редакцию
18/IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Murray, A. R. Hall. Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 743.
2. M. Szwarc. Proc. Roy. Soc., 1949. 198A, 267.
3. G. K. Adams, G. W. Stocks. Fourth Symp. (Intern.) on Combust., Baltimore, 1953.
4. D. B. Spolding. Phil. Trans. Roy. Soc., 1956, 249A, 1.
5. Карман.— В сб.: Пламена и химическая кинетика. М., ИЛ, 1961, с. 9.
6. Грей, Ли, Лиш, Тейлор.— В сб.: Пламена и химическая кинетика. М., ИЛ, 1961, с. 236.
7. E. Meyer, H. A. Olshewski et al. Twelfth Symp. (Intern.) on Combust. The Combustion Institute, 1969.
8. А. П. Генич, А. А. Жирнов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1974, XLVIII, 3, 728.
9. А. А. Жирнов. Канд. дис. ОИХФ АН СССР, 1975.
10. J. C. Kesk, A. Kalelkar. J. Chem. Phys., 1968, 49, 3211.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ АЛЮМИНИЯ С ПЯТИОКИСЬЮ ЙОДА

В. Г. Иванов, Г. В. Иванов, П. В. Лапин
(Томск)

Горение пиротехнических составов, содержащих в качестве окислителя пятиокись йода, практически не исследовано. Горение таких составов должно иметь ряд особенностей, связанных с тем, что при разложении окислителя (I_2O_5) кроме кислорода образуется йод. Последний может оказывать сильное влияние на механизм го-