

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРОВ АДНА В ДВУХТЕМПЕРАТУРНОМ ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

А. Г. Шмаков, О. П. Коробейничев, Т. А. Большова

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, korobein@ns.kinetics.nsc.ru

Для исследования термического разложения динитрамида аммония (АДНА) использован двухтемпературный проточный реактор. Определены давление паров при температуре $80 \div 140^\circ\text{C}$ и теплота испарения АДНА. На основании полученных результатов предложен механизм термического разложения АДНА, включающий стадию испарения АДНА, т. е. переход из конденсированного в газообразное состояние в виде молекулярного комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{HN}(\text{NO}_2)_2$ (пары АДНА) с последующей диссоциацией на NH_3 и $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$. Масс-спектрометрическим методом определен состав продуктов термического разложения паров АДНА при температуре $160 \div 900^\circ\text{C}$. Установлена эффективная константа скорости диссоциации паров АДНА при температуре $160 \div 320^\circ\text{C}$. Проведено моделирование термического разложения паров АДНА в проточном реакторе по предложенному механизму с использованием полученной константы скорости реакции диссоциации паров АДНА.

Ключевые слова: динитрамид аммония, динитратовая кислота, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, термическое разложение, двухтемпературный проточный реактор.

При создании новых твердых ракетных топлив (ТРТ) большое внимание уделяется исследованию механизма и кинетики термического разложения их компонентов, поскольку термическое разложение является первой и важнейшей стадией процесса горения. Хотя процессы термического разложения ТРТ в экспериментальных условиях и в волне горения имеют отличия, другого способа приблизиться к пониманию происходящих при их горении процессов, по-видимому, нет. Проведение экспериментов в условиях низких давлений ($8 \cdot 10^2$ Па) позволяет уменьшить или почти исключить влияние вторичных процессов и исследовать первичные стадии термического разложения ТРТ и их компонентов.

Настоящая работа посвящена исследованию динитрамида аммония (АДНА) — перспективного бесхлорного окислителя. Для построения модели горения твердого топлива на его основе требуется исследование механизма и кинетики термического разложения этого вещества. Метод молекулярно-пучковой динамической масс-спектрометрии позволяет идентифицировать продукты разложения конденсированных веществ, скорость их разложения, а также исследовать кинетику реакций в газовой фазе и обнаруживать практически все, даже весьма активные, вещества. При исследовании этим методом химической структуры пламени

АДНА при давлении $(3 \div 6) \cdot 10^5$ Па [1] была обнаружена зона, в которой присутствовали вещества, не идентифицированные ранее. Масс-спектры этих веществ не совпадали с известными масс-спектрами предполагаемых соединений. Целью данной работы является исследование кинетики и механизма первичных реакций, а также кинетики и механизма вторичных реакций термического разложения АДНА.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования термического разложения АДНА при давлении $p = 8 \cdot 10^2$ Па был ис-

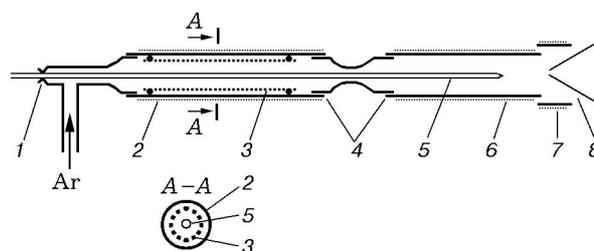


Рис. 1. Двухтемпературный проточный реактор:

1 — герметичное подвижное соединение, 2 — первая ступень, 3 — внутренняя трубка с АДНА, 4 — шлиф, 5 — капилляр с термопарой, 6 — вторая ступень, 7 — дополнительный нагреватель, 8 — зонд

пользован двухтемпературный проточный реактор. Схема реактора приведена на рис. 1. Реактор представляет собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 10 мм, состоящую из двух ступеней. Длина первой ступени 110 мм, второй — 80 мм. Ступени реактора соединены между собой шлифовым соединением. Трубки обогриваются электрическим нагревателем. Снаружи они теплоизолированы асбестом. На выходе второй ступени установлена дополнительная секция нагревателя, помещенная в короткую кварцевую трубку (для подогрева пробоотборника во избежание конденсации на нем паров АДНА). По оси реактора установлен кварцевый капилляр диаметром 1,5 мм, внутри него находится термopара, спай которой может перемещаться. Внутри первой ступени помещена кварцевая трубка диаметром 7 мм, имеющая большое количество поперечных щелей шириной 1 мм для увеличения поверхности. На эту внутреннюю трубку наносится АДНА. Внутренняя трубка не касается стенок реактора, для чего на ее краях имеются тонкие выступы. Таким образом, по сечению реактора характерный размер составляет ≈ 1 мм. Все детали реактора для предотвращения каталитических эффектов обработаны HVO_3 .

Все три нагревателя реактора снабжены отдельными электрическими выводами, так что температуру каждой ступени можно регулировать. Перемещаемая термopара в капилляре используется для контроля температуры по оси реактора на всей его длине.

Первая ступень реактора служит для образования насыщенных паров АДНА при температуре $80 \div 140$ °С. Поток аргона через реактор составляет $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ (при нормальных условиях). Для сосуда с характерным размером L при коэффициенте диффузии D характерное время перемешивания $\tau = L^2/D$. Коэффициент взаимной диффузии оценен по формуле

$$D = \frac{1}{6\pi n_g \sigma^2} \sqrt{\frac{2RT}{\pi\mu}},$$

где n_g — концентрация газа, $\sigma = (r_1 + r_2)/2$ (r_1 и r_2 — радиусы молекул), μ — приведенная масса, T — температура, R — универсальная газовая постоянная. В данных условиях эксперимента $\tau \approx 5 \cdot 10^{-4}$ с (при $T = 140$ °С, $L = 0,1$ см, $D \approx 20 \text{ см}^2/\text{с}$), а время пребывания газов в первой ступени составляет $\approx 0,05$ с. Таким образом, можно считать, что на выходе

второй ступени образуются равномерно перемешанные насыщенные пары АДНА.

Вторая ступень реактора в зависимости от постановки эксперимента может выполнять две функции. При охлаждении на ее стенках происходит конденсация, а при нагревании до $T = 160 \div 900$ °С внутри нее идет разложение паров АДНА. Анализ продуктов разложения на выходе второй ступени проводился с помощью автоматизированной установки с молекулярно-пучковым отбором пробы, описанной в [1]. Для отбора пробы использовался кварцевый «звуковой» зонд с диаметром отверстия 0,5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение температурной зависимости давления паров АДНА. Взвешиванием частей реактора до и после эксперимента с охлажденной второй ступенью было найдено количество вещества, перенесенного из одной его части в другую. При температуре первой ступени $80 \div 140$ °С во второй ступени ($T_2 \leq -20$ °С) конденсируется 90 % убыли массы АДНА из первой ступени. Измерением времени и массы перенесенного вещества (при фиксированном потоке аргона $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ при нормальных условиях) была найдена зависимость давления паров АДНА от температуры первой ступени. Оценка степени разложения АДНА в конденсированной фазе с полученной в работах [2–4] константой скорости ($k = 10^{14,4} \exp(-17942/T)$ [с⁻¹]) показывает, что при $T = 140$ °С за 0,5 ч доля разложения АДНА составляет $0,07 \div 0,08$, а при $T = 130$ °С — $0,04 \div 0,05$. В данных условиях время эксперимента таково, что доля разложившегося АДНА в конденсированной фазе в первой ступени составляет не более 8 % исходного, так что влияние разложения минимально.

Таблица 1
Зависимость давления паров АДНА от температуры

T , °С	p , Па
80	$(0,67 \div 1,3) \cdot 10^{-2}$
115	0,21
130	2,8
140	9,3

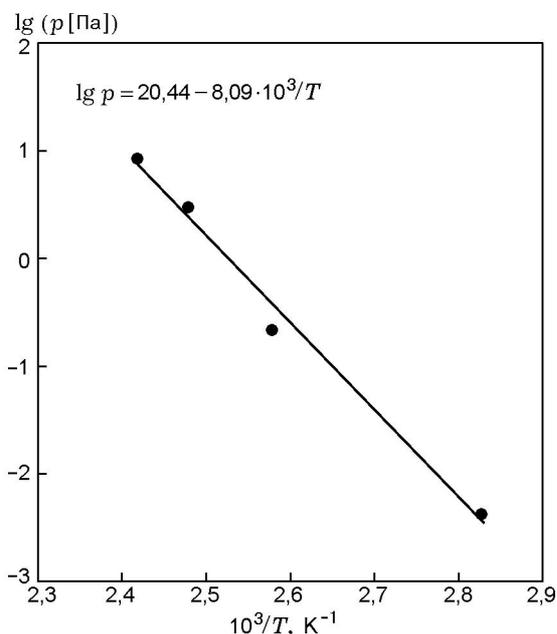


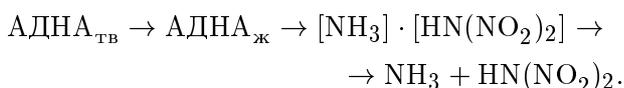
Рис. 2. Зависимость давления паров АДНА от температуры

Нужно отметить, что измерения массы конденсированного АДНА во второй ступени позволяют учесть его разложение в конденсированной фазе, чего нельзя сделать по массе убыли в первой ступени. В табл. 1 приведены результаты эксперимента по определению давления паров. Применяя закон Клайперона — Клаузиуса для зависимости давления паров от температуры

$$\ln p^* = C - \frac{\Delta H}{RT},$$

можно найти значение теплоты испарения АДНА по данным рис. 2: $\Delta H = (155,4 \pm 12,6)$ кДж/моль.

В теоретической работе [5] было показано, что испарение АДНА протекает через стадию образования молекулярного комплекса $[NH_3] \cdot [HN(NO_2)_2]$ с последующей его диссоциацией на NH_3 и $HN(NO_2)_2$:



Молекулярный комплекс $[NH_3] \cdot [HN(NO_2)_2]$ имеет два структурных изомера, энтальпии образования которых отличаются на 8,4 кДж/моль [5]. Теплота реакции диссоциации $[NH_3] \cdot [HN(NO_2)_2]$ на NH_3 и $HN(NO_2)_2$ по расчетам [5] составляет $50,4 \div 58,8$ кДж/моль

(для разных изомеров). По энтальпиям образования АДНА (экспериментальные данные [6]), NH_3 и $HN(NO_2)_2$ (получена методами квантовой химии [5]) рассчитана энтальпия перехода АДНА из конденсированной фазы в газообразные продукты — 205,8 кДж/моль. Таким образом, теплота испарения АДНА (теплота перехода из конденсированного (жидкого) состояния в газообразное) составляет $147,0 \div 155,4$ кДж/моль, что с хорошей точностью совпадает с экспериментально измеренным значением и тем самым подтверждает предположение об образовании молекулярного комплекса $[NH_3] \cdot [HN(NO_2)_2]$ в газовой фазе.

Аналогичное образование молекулярного комплекса в вакууме для другой аммонийной соли (NH_4Cl) описано в экспериментальной работе [7]. В ней методом радиоспектроскопии исследована структура молекулы NH_4Cl в вакууме. Установлено, что в вакууме молекулярный комплекс NH_3-HCl имеет не ионную, а молекулярную структуру, и определено межатомное расстояние: $R_{N-Cl} = 3,14 \text{ \AA}$.

В работе [8] теоретически исследовано строение комплекса NH_3-HCl в вакууме и растворе. Утверждается, что в вакууме существует молекулярный комплекс с $R_{N-Cl} = 3,15 \div 3,24 \text{ \AA}$, а в растворе — комплекс $NH_4^+-Cl^-$, энергия связи $N-N$ в котором равна $35,7 \div 46,2$ кДж/моль (энергия диссоциации комплекса на NH_3 и HCl).

Таким образом, в работах [7, 8] предсказано и экспериментально обнаружено существование молекулярного комплекса для аммонийной соли NH_4Cl .

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПАРОВ АДНА

Определение константы скорости диссоциации паров АДНА на аммиак и динитразовую кислоту. Эксперименты по разложению паров АДНА были проведены при нагреве второй ступени реактора до температуры $160 \div 900 \text{ }^\circ C$. Зависимости интенсивностей пиков масс от температуры представлены на рис. 3. Важно заметить, что в спектре продуктов разложения не обнаружен пик массы $m/e = 63$ (азотная кислота).

Другим фактом, подтверждающим образование паров АДНА, является установленная в этих экспериментах зависимость интенсивности пика $m/e = 17$ от температуры второй ступени реактора. На рис. 3 приведена такая зависимость за вычетом вклада в этот пик

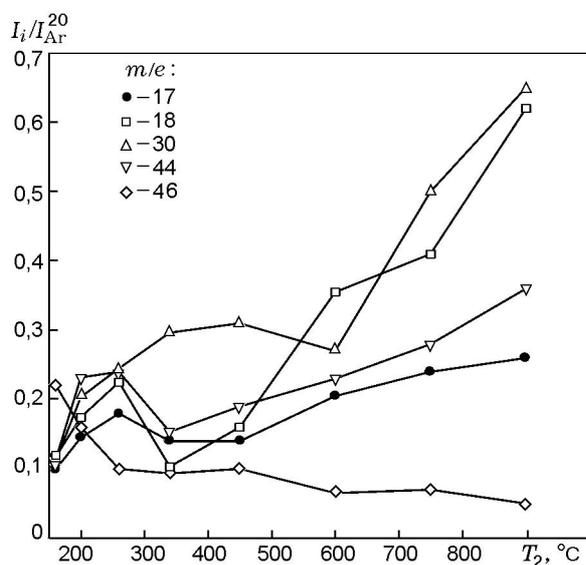


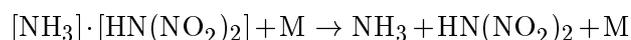
Рис. 3. Изменение интенсивности пиков масс в зависимости от температуры второй ступени реактора

массы осколочного пика $m/e = 17$ от молекулы воды ($m/e = 18$). Увеличение почти в два раза с ростом температуры интенсивности пика $m/e = 17$, нормированной на интенсивность пика 20 газа-носителя (аргона), свидетельствует об образовании NH_3 из паров АДНА. Действительно, в случае диссоциативного механизма испарения, когда с поверхности вещества в газовую фазу выделяются NH_3 и кислота, интенсивность пика $m/e = 17$ с ростом температуры второй ступени реактора могла бы только падать за счет окисления аммиака (или, по крайней мере, оставаться постоянной). Поскольку другого источника NH_3 в данных условиях нет, то это, бесспорно, свидетельствует в пользу диссоциации паров АДНА при данных условиях.

При температуре второй ступени реактора $T_2 = 160 \div 450 ^\circ\text{C}$ продукты разложения паров АДНА, образующиеся в этой ступени, вместе с инертным газом-носителем (Ar) пропускались через охлаждаемую до комнатной температуры ловушку, в которой происходила конденсация недиссоциированных паров АДНА. Конденсации продуктов разложения АДНА в этих условиях не происходит. Результаты экспериментов приведены в табл. 2. Для удобства обработки экспериментальных данных (см. рис. 3) интенсивность пиков отнесена к интенсивности пика $m/e = 20$ (Ar^{++}), что позволяет ис-

ключить влияние изменения чувствительности квадрупольного масс-спектрометра в разных экспериментах.

Для определения эффективной константы скорости диссоциации паров АДНА была определена степень диссоциации этих паров в зависимости от температуры во второй ступени реактора путем измерения массы конденсированного вещества на выходе из второй ступени (см. табл. 2). Необходимо отметить, что реакция диссоциации паров АДНА

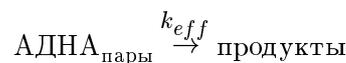


в данных условиях должна протекать как бимолекулярная. Обратная же реакция является тримолекулярной, и ее скорость при давлении $8 \cdot 10^2$ Па крайне мала (практически равна нулю).

Степень разложения паров АДНА рассчитана по формуле

$$\alpha(T) = \frac{(m_2/\Delta m_1)_{140} - (m_2/\Delta m_1)_T}{(m_2/\Delta m_1)_{140}},$$

где Δm_1 — уменьшение массы АДНА в первой ступени реактора, m_2 — масса конденсированного АДНА на выходе из второй ступени, индекс у скобки — температура, при которой сделаны измерения. Эта формула учитывает первоначальное разложение АДНА в процессе доставки паров во вторую ступень реактора. Для реакции разложения



выражение для скорости реакции имеет вид

$$W(T) = \frac{d\alpha(T)}{dt} = k_{eff}(T)(1 - \alpha(T)),$$

откуда

$$k_{eff}(T) = -\frac{\ln(1 - \alpha(T))}{\tau(T)},$$

$$\tau(T) = 14,55/T,$$

где $\tau(T)$ — время пребывания паров во второй ступени реактора, с; T — температура в реакторе, К. Результаты расчета константы скорости приведены в табл. 3. Так как

$$k_{eff}(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

Таблица 2
Зависимость интенсивности пиков масс и массы сконденсированного АДНА от температуры второй ступени реактора при $p = 8 \cdot 10^2$ Па

$T_2, ^\circ\text{C}$	$m_2/\Delta m_1$	I_{46}/I_{20}	I_{30}/I_{20}	I_{17}/I_{20}	I_{44}/I_{20}	I_{18}/I_{20}	$(I_{17} - 0,25I_{18})/I_{20}$
140	0,7	—	—	—	—	—	—
160	0,63	0,22	0,11	0,10	0,11	0,12	0,07
200	0,55	0,16	0,20	0,15	0,23	0,17	0,11
260	0,47	0,10	0,25	0,18	0,24	0,23	0,12
340	0,12	0,09	0,30	0,14	0,15	0,10	0,12
450	0	0,10	0,31	0,14	0,19	0,16	0,10
600	—	0,07	0,27	0,21	0,23	0,36	0,12
750	—	0,07	0,50	0,24	0,28	0,41	0,14
900	—	0,05	0,65	0,26	0,36	0,62	0,11

Примечание. $m_2/\Delta m_1$ — масса конденсата на выходе второй ступени, отнесенная к убыли массы в первой ступени.

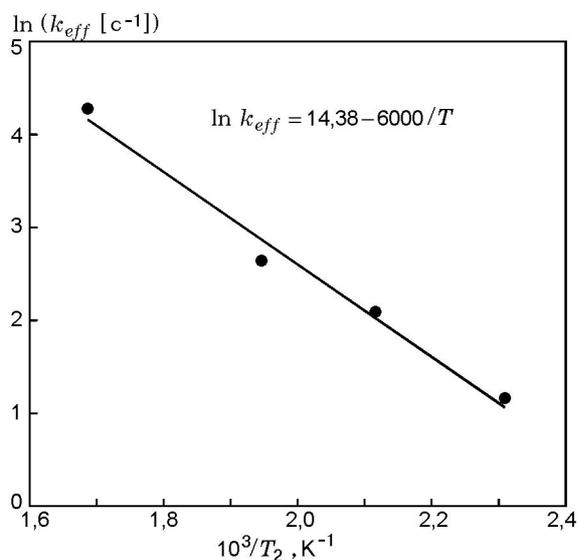


Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости разложения АДНА от температуры второй ступени реактора при $p = 8 \cdot 10^2$ Па

по зависимости $\ln(k_{eff})$ от $1/T$ можно найти значения энергии активации и предэкспонента: $E_a = (50,4 \pm 8,2)$ кДж/моль и $k_0 = 1,75 \cdot 10^{6 \pm 0,82} \text{ c}^{-1}$ (рис. 4).

Эффективная константа скорости бимолекулярной реакции была определена исходя из концентрации газаносителя (Ar) как «второго» тела: $k = 3 \cdot 10^{12} \exp(-50400/RT) [(\text{см}^3 \cdot \text{моль})/\text{c}]$.

Таблица 3
Степень разложения АДНА и эффективная константа скорости разложения при $p = 8 \cdot 10^2$ Па

$T_{\text{реактор}}, ^\circ\text{C}$	α	k_{eff}, c^{-1}
140	0	—
160	0,1	3,1
200	0,21	7,8
240	0,32	14,0
320	0,82	71,8

Полученные данные для эффективной константы скорости разложения паров АДНА были использованы при моделировании термического разложения паров АДНА по механизму, предложенному в работе [9] и дополненному реакцией диссоциации паров АДНА на NH_3 и динитразовую кислоту. Необходимо отметить, что предложенная в [9] модель содержит достаточно хорошо экспериментально изученные реакции, за исключением ряда реакций с $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, для которых были сделаны лишь теоретические оценки. Моделирование по дополненному механизму выполнено с использованием программы SENKIN [10]. Полный механизм включает 172 реакции, наиболее важные из них приведены в табл. 4. Результаты расчета представлены на рис. 5.

Таблица 4

Реакции, использованные при моделировании термического разложения АДНА
при $p = 8 \cdot 10^2$ Па в проточном реакторе с помощью программы SENKIN

Номер реакции	Реакции	A [см, моль, с]	b	E , кДж/моль
1	$O+H_2O=OH+OH$	$2,97 \cdot 10^6$	2,0	56,10
2	$O+H_2=H+OH$	$5,06 \cdot 10^4$	2,7	26,33
3	$H+O_2=O+OH$	$1,94 \cdot 10^{14}$	0	68,83
4	$H+O_2+M=HO_2+M$	$6,70 \cdot 10^{19}$	-1,42	0
	$M=H_2$	$1,68 \cdot 10^{20}$	-1,42	0
	$M=H_2O$	$8,04 \cdot 10^{20}$	-1,42	0
5	$H+O+M=OH+M$	$4,72 \cdot 10^{18}$	-1,0	0
	$M=H_2$	$1,18 \cdot 10^{19}$	-1,0	0
	$M=H_2O$	$5,66 \cdot 10^{19}$	-1,0	0
6	$OH+H_2=H_2O+H$	$2,16 \cdot 10^8$	1,5	14,36
7	$OH+H+M=H_2O+M$	$2,21 \cdot 10^{22}$	-2,0	0
	$M=H_2$	$5,52 \cdot 10^{22}$	-2,0	0
	$M=H_2O$	$2,65 \cdot 10^{23}$	-2,0	0
8	$HO_2+O=O_2+OH$	$1,75 \cdot 10^{13}$	0	-1,66
9	$HO_2+H=H_2+O_2$	$6,62 \cdot 10^{13}$	0	8,92
10	$HO_2+H=OH+OH$	$1,69 \cdot 10^{14}$	0	3,66
11	$HO_2+OH=H_2O+O_2$	$1,90 \cdot 10^{16}$	-1,0	0
12	$N+H_2=H+NH$	$1,60 \cdot 10^{14}$	0	105,26
13	$N+OH=NO+H$	$3,80 \cdot 10^{13}$	0	0
14	$N+NO=N_2+O$	$3,27 \cdot 10^{12}$	0,3	0
15	$N+NO_2=NO+NO$	$4,0 \cdot 10^{12}$	0	0
16	$N+NO_2=N_2O+O$	$5,0 \cdot 10^{12}$	0	0
17	$N+NO_2=N_2+O_2$	$1,0 \cdot 10^{12}$	0	0
18	$N+HNO=N_2O+H$	$5,0 \cdot 10^{10}$	0,5	12,56
19	$NO+H+M=HNO+M$	$8,96 \cdot 10^{19}$	-1,32	$7,352 \cdot 10^2$
	$M=N_2O$	$4,48 \cdot 10^{20}$	-1,32	$7,352 \cdot 10^2$
	$M=H_2O$	$4,48 \cdot 10^{20}$	-1,32	$7,352 \cdot 10^2$
20	$NO+OH+M=HONO+M$	$5,08 \cdot 10^{23}$	-2,51	$-6,756 \cdot 10^1$
	$M=H_2O$	$4,22 \cdot 10^{24}$	-2,51	$-6,756 \cdot 10^1$
	$M=N_2O$	$2,54 \cdot 10^{24}$	-2,51	$-6,756 \cdot 10^1$
21	$HO_2+NO=NO_2+OH$	$2,11 \cdot 10^{12}$	0	-2,01
22	$NO_2+O=O_2+NO$	$3,91 \cdot 10^{12}$	0	-1,0
23	$NO_2+H=NO+OH$	$1,32 \cdot 10^{14}$	0	1,51
24	$NO_2+OH+M=HNO_3+M$	$6,42 \cdot 10^{32}$	-5,49	$2,350 \cdot 10^3$
25	$NO_2+NO_2=NO_3+NO$	$9,64 \cdot 10^9$	0,7	87,59
26	$NO_2+NO_2=2NO+O_2$	$1,63 \cdot 10^{12}$	0	109,36
27	$NH+O=NO+H$	$5,50 \cdot 10^{13}$	0	0
28	$NH+O=N+OH$	$3,72 \cdot 10^{13}$	0	0
29	$NH+OH=HNO+H$	$2,0 \cdot 10^{13}$	0	0
30	$NH+OH=N+H_2O$	$5,0 \cdot 10^{11}$	0,5	8,37
31	$NH+NO=N_2O+H$	$2,94 \cdot 10^{14}$	-0,4	0
32	$NH+NO=N_2O+H$	$2,16 \cdot 10^{13}$	-0,2	0
33	$NH+NO=N_2+OH$	$2,16 \cdot 10^{13}$	-0,2	0
34	$NH+NO_2=NO+HNO$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0,5	16,75
35	$NH+NO_2=N_2O+OH$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	0
36	$NH+NH=N_2+H+H$	$5,10 \cdot 10^{13}$	0	0
37	$NH_2+O=HNO+H$	$6,63 \cdot 10^{14}$	-0,5	0
38	$NH_2+O=NH+OH$	$6,75 \cdot 10^{12}$	0	0
39	$NH_2+H=NH+H_2$	$6,92 \cdot 10^{13}$	0	15,28
40	$NH_2+OH=NH+H_2O$	$4,0 \cdot 10^6$	2,0	4,19
41	$NH_2+N=N_2+2H$	$7,20 \cdot 10^{13}$	0	0
42	$NH_2+NO=NNH+OH$	$9,19 \cdot 10^{22}$	-3,0	40,15
43	$NH_2+NO=N_2+H_2O$	$3,40 \cdot 10^{14}$	-1,0	-10,90
44	$NH_2+NO=HNO+NH$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	167,47
45	$NH_2+NO_2=N_2O+H_2O$	$2,0 \cdot 10^{20}$	-3,0	0

Продолжение табл. 4

Номер реакции	Реакции	A [см, моль, с]	b	E , кДж/моль
46	$\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	$9,40 \cdot 10^6$	1,9	27,05
47	$\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$	$6,40 \cdot 10^5$	2,4	42,58
48	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,04 \cdot 10^6$	2,0	2,37
49	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{NH}_3 + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	0
50	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NH}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0	41,87
51	$\text{NNH} + \text{M} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{M}$	$1,0 \cdot 10^{14}$	0	12,56
52	$\text{NNH} + \text{OH} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0	0
53	$\text{NNH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{HNO}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0	0
54	$\text{HNO} + \text{O} = \text{OH} + \text{NO}$	$1,81 \cdot 10^{13}$	0	0
55	$\text{HNO} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{NO}$	$1,81 \cdot 10^{13}$	0	4,16
56	$\text{HNO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	4,16
57	$\text{HNO} + \text{NO}_2 = \text{HONO} + \text{NO}$	$6,02 \cdot 10^{11}$	0	8,32
58	$\text{HNO} + \text{NH}_2 = \text{NO} + \text{NH}_3$	$2,0 \cdot 10^{13}$	0	4,19
59	$\text{HONO} + \text{O} = \text{OH} + \text{NO}_2$	$1,20 \cdot 10^{13}$	0	24,96
60	$\text{HONO} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{NO}_2$	$1,20 \cdot 10^{13}$	0	30,78
61	$\text{HONO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$1,26 \cdot 10^{10}$	1,0	0,57
62	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{OH}$	$2,23 \cdot 10^{14}$	0	70,13
63	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 = \text{HONO} + \text{O}_2$	$4,64 \cdot 10^{11}$	0	2,01
64	$\text{NH}_3 + \text{NO}_2 = \text{NH}_2 + \text{HONO}$	$2,45 \cdot 10^{12}$	0	104,99
65	$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{OH} + \text{H}$	$1,08 \cdot 10^{11}$	0	-5,44
66	$\text{NH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO} + \text{H}_2$	$1,0 \cdot 10^{11}$	0,5	12,56
67	$\text{HN}_3\text{O}_4 = \text{HNNO}_2 + \text{NO}_2$	$6,79 \cdot 10^{48}$	-11,0	181,19
68	$\text{HNNO}_2 + \text{M} = \text{NH} + \text{NO}_2 + \text{M}$	$6,35 \cdot 10^{18}$	-1,1	164,95
69	$\text{HNNO}_2 + \text{M} = \text{N}_2\text{O} + \text{OH} + \text{M}$	$7,53 \cdot 10^{24}$	-2,9	105,30
70	$\text{HNNO}_2 + \text{NO}_2 = \text{HNO} + \text{NO} + \text{NO}_2$	$3,0 \cdot 10^{12}$	0	0
71	$\text{HNNO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$	$5,0 \cdot 10^{12}$	0	0
72	$\text{HNNO}_2 + \text{OH} = \text{HNO} + \text{HONO}$	$5,0 \cdot 10^{12}$	0	0
73	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{NO}$	$6,56 \cdot 10^{16}$	-1,5	1,12
74	$\text{H}_2\text{NO} + \text{H} = \text{HNO} + \text{H}_2$	$3,0 \cdot 10^7$	2,0	8,37
75	$\text{H}_2\text{NO} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0	0
76	$\text{H}_2\text{NO} + \text{NH}_2 = \text{HNO} + \text{NH}_3$	$3,0 \cdot 10^{12}$	0	4,19
77	$\text{H}_2\text{NO} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{HNO}$	$2,0 \cdot 10^7$	2,0	54,43
78	$\text{H}_2\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{HONO} + \text{HNO}$	$6,0 \cdot 10^{11}$	0	8,37
79	$\text{H}_2\text{NO} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$	$2,0 \cdot 10^7$	2,0	4,19
80	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}$	$2,50 \cdot 10^{12}$	0	0
81	$\text{HNNO} + \text{M} = \text{H} + \text{N}_2\text{O} + \text{M}$	$5,0 \cdot 10^{15}$	0	83,74
82	$\text{HNNO} + \text{NO} = \text{NNH} + \text{NO}_2$	$3,20 \cdot 10^{12}$	0	2,26
83	$\text{HNNO}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{HONO}$	$2,50 \cdot 10^{12}$	0	0
84	$\text{HNNO}_2 + \text{NO} = \text{HNNO} + \text{NO}_2$	$4,0 \cdot 10^{12}$	0	0
85	$\text{HNNO}_2 + \text{NO} = \text{HONO} + \text{N}_2\text{O}$	$2,0 \cdot 10^{12}$	0	0
86	$\text{HONO} + \text{H} = \text{HNO} + \text{OH}$	$5,64 \cdot 10^{10}$	0,9	20,80
87	$\text{HONO} + \text{H} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$8,13 \cdot 10^6$	1,9	16,10
88	$\text{HONO} + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{NO}_2$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	0
89	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 = \text{NNH} + \text{NH}_3$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	4,19
90	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{NNH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	4,19
91	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_2$	$3,0 \cdot 10^{12}$	0	0
92	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{NO}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	4,19
93	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{NNH} + \text{OH}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	0	4,19
94	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{OH}$	$2,50 \cdot 10^{13}$	0	0
95	$\text{NH}_2 + \text{NH} = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0	0
96	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$8,50 \cdot 10^{11}$	0	0
97	$\text{NH}_2 + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{NOH} + \text{M}$	$5,0 \cdot 10^{17}$	0	0
98	$\text{NNH} = \text{N}_2 + \text{H}$	$1,0 \cdot 10^6$	0	0
99	$\text{NO}_3 + \text{OH} = \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	0
100	$\text{ADN} + \text{M} = \text{NH}_3 + \text{HN}_3\text{O}_4 + \text{M}$	$3,0 \cdot 10^{12}$	0	50,4

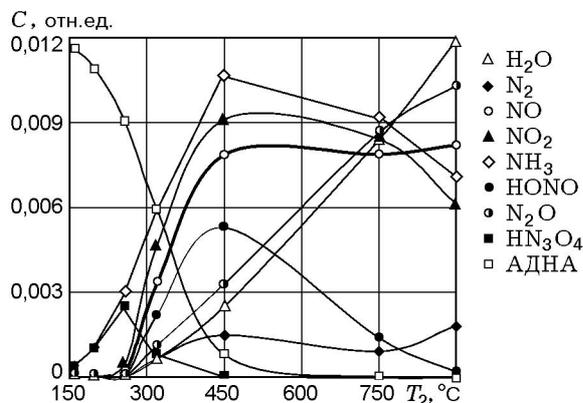


Рис. 5. Зависимость концентрации соединений от температуры второй ступени реактора при моделировании термического разложения АДНА при $p = 8 \cdot 10^2$ Па

КИНЕТИКА ВТОРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРОВ АДНА

Определение состава продуктов термического разложения паров АДНА. Для интерпретации масс-спектров необходимо проведение калибровок по предполагаемым веществам (или хотя бы использование соответствующих литературных данных). Но такие вещества, как $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ и пары АДНА, или неустойчивы, или не могут быть получены в удобном для проведения калибровок виде.

Интерпретация полученных экспериментальных данных является сложной задачей по двум причинам: 1) недостаточное количество полных и точных калибровочных данных для всех возможных веществ; 2) наличие в масс-спектре АДНА и предполагаемых продуктов его термического разложения (NO , NO_2 , N_2O , HNO_3 , HNO_2 , $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$) практически одних и тех же осколочных пиков (14, 16, 30, 44, 46) и малая интенсивность пиков либо полное отсутствие молекулярных ионов для некоторых ключевых веществ (АДНА , $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$). В связи с этим для интерпретации экспериментальных данных были использованы результаты моделирования термического разложения паров АДНА во второй ступени реактора по механизму, предложенному в [9] и дополненному реакцией диссоциации паров АДНА с экспериментально полученной нами константой скорости.

Для качественной интерпретации экспериментальных данных были рассчитаны ин-

тенсивности пиков масс в масс-спектрах продуктов с использованием концентраций компонентов, полученных при моделировании, а также результатов калибровок. При этом было сделано следующее допущение: коэффициенты чувствительности компонентов, для которых были выполнены калибровки, варьировались в пределах до 100 %. В табл. 5 приведены значения коэффициентов чувствительности, полученные в калибровочных экспериментах и взятые в качестве наиболее согласующихся с результатами моделирования («оптимальных»), а также принятые масс-спектры АДНА и $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$. Масс-спектр паров АДНА принят по результатам экспериментов в проточном реакторе, поскольку было установлено, что при $T = 140$ °C разложение паров незначительное. Масс-спектры $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ и HNO_2 приняты по результатам проведенных калибровок. $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ и HNO_2 получены действием сухого HCl на соответствующие твердые соли ($\text{KN}(\text{NO}_2)_2$ и KNO_2) при давлении $\approx 7 \cdot 10^4$ Па непосредственно в процессе калибровки.

Из табл. 5 видно, что почти для всех веществ, кроме АДНА и $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, «оптимальные» коэффициенты чувствительности достаточно хорошо совпадают с полученными в результате калибровок. Возможно, причина этого совпадения заключается в следующем. При масс-спектрометрическом исследовании состава продуктов термического разложения паров АДНА их концентрация на выходе из первой ступени реактора была рассчитана по зависимости давления паров АДНА, полученной в других экспериментах (по массе конденсированного АДНА на выходе из первой ступени реактора). Взятые для расчета давления паров АДНА значения давления и температуры в первой ступени реактора были измерены с определенной ошибкой, что привело к разбросу полученных значений коэффициента чувствительности. Для калибровок по $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ выполнено лишь небольшое количество экспериментов, в которых погрешность измерений складывалась из многих факторов. Сравнение экспериментальных данных по зависимости от температуры интенсивностей пиков масс в масс-спектрах проб, отобранных из реактора, и аналогичных данных, рассчитанных по результатам моделирования, приведены на рис. 6.

Было установлено, что в данных условиях эксперимента в продуктах термического раз-

Таблица 5

Значения коэффициентов чувствительности и интенсивности пиков
в масс-спектре продуктов термического разложения АДНА при $p = 8 \cdot 10^2$ Па

Компонент	Коэффициент чувствительности ($K_{i/Ar^{40}}$)*		Интенсивность пиков, %				
	калибровочный	«оптимальный»	17	18	30	44	46
АДНА	$1,2 \pm 0,5$	0,45	35	—	55	10	100**
HN(NO ₂) ₂	$0,07 \pm 0,03$ ***	2,0	15	—	26	100**	—
HNO ₂	0,35	0,35	—	—	100**	—	1,6
NO ₂	0,23	0,5	—	—	100**	—	16
N ₂ O	$0,6 \pm 0,05$	0,6	—	—	32	100**	—
NO	$0,5 \pm 0,05$	0,5	—	—	100**	—	—
H ₂ O	$0,2 \div 3,0$	1,9	25	100**	—	—	—
NH ₃	$0,5 \pm 0,01$	0,5	100**	—	—	—	—

Примечание. * $K_{i/Ar^{40}} = \frac{I_i}{I_{Ar^{40}}} \frac{P_{Ar}}{P_i}$, где I_i и I_{Ar} — интенсивности пиков i -го компонента и аргона, P_i , P_{Ar} — парциальные давления i -го компонента и аргона.

** Пик массы, по которому приведен коэффициент чувствительности.

*** Коэффициент чувствительности был определен из малого числа экспериментов и требует уточнения.

Таблица 6

Состав продуктов термического разложения АДНА на выходе реактора
при $p = 8 \cdot 10^2$ Па и температуре второй ступени реактора $160 \div 900$ °С

T, °С	Условия	Мольная доля компонентов									
		АДНА	HN(NO ₂) ₂	H ₂ O	NH ₃	N ₂	N ₂ O	NO	NO ₂	HONO	O ₂
160	эксперимент	0,86	0,07	—	0,07	—	—	—	—	—	—
	расчет	0,933	0,033	—	0,03	—	—	—	—	—	—
200	эксперимент	0,72	0,14	—	0,14	—	—	—	—	—	—
	расчет	0,839	0,08	—	0,08	—	—	—	—	—	—
260	эксперимент	0,53	0,23	—	0,24	—	—	—	—	—	—
	расчет	0,588	0,164	0,001	0,19	0,001	0,004	0,01	0,03	0,001	—
340	эксперимент	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	расчет	0,236	0,031	0,03	0,23	0,03	0,04	0,13	0,18	0,09	—
450	эксперимент	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	расчет	0,019	0,0001	0,06	0,26	0,04	0,08	0,19	0,22	0,13	0,001
600	эксперимент	—	—	0,14	0,23	—	0,19	0,11	0,25	0,08**	—
	расчет*	—	—	0,13	0,23	0,03	0,14	0,18	0,20	0,08	0,01
750	эксперимент	—	—	0,22	0,18	—	0,23	0,18	0,19	—	—
	расчет	—	—	0,18	0,20	0,02	0,19	0,17	0,18	0,03	0,02
900	эксперимент	—	—	0,25	0,15	—	0,24	0,21	0,15	—	—
	расчет	—	—	0,25	0,15	0,04	0,22	0,17	0,13	0,01	0,03

Примечание. * Значения получены путем интерполяции между ближайшими значениями 450 и 750 °С.

** Значение получено расчетом по уравнению материального баланса по элементам.

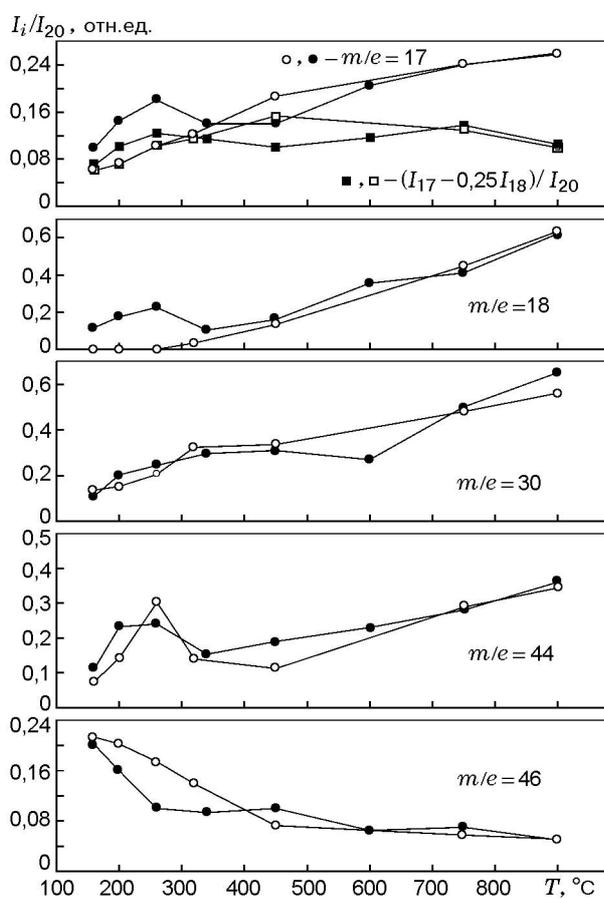


Рис. 6. Сравнение интенсивностей пиков массы в эксперименте с результатом их восстановления по данным моделирования:

темные точки — эксперимент, светлые точки — модель

ложения АДНА отсутствует азотная кислота. Полученный масс-спектр паров АДНА невозможно получить комбинацией масс-спектров никаких других возможных в данных условиях веществ, кроме HNO_3 . Это может служить еще одним экспериментальным фактом, подтверждающим образование молекулярного комплекса АДНА в первичной стадии термического разложения АДНА.

Из рис. 6 видно, что при температуре второй ступени реактора $160 \div 320$ °С имеется разногласие между экспериментом и моделью в изменении интенсивности пика $m/e = 18$, связанного, скорее всего, с H_2O . В этом температурном диапазоне наблюдается корреляция экспериментально измеренных пиков $m/e = 18$ и 44, связанных с H_2O и $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ соответственно. Однако при рассмотрении структуры молекулы [5] (рис. 7) становится очевидным, что

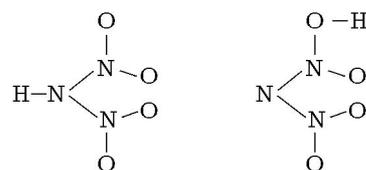


Рис. 7. Структура молекулы $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$

фрагмента этой молекулы с $m/e = 18$ не существует. Теоретически возможны следующие причины такого поведения пика $m/e = 18$: изменение коэффициента чувствительности H_2O вследствие, например, образования молекулярного комплекса $\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{HN}(\text{NO}_2)_2]$ (в экспериментах [7] было обнаружено образование комплекса HCl и H_2O); неустановленный источник паров воды в измерительной системе. Это косвенно подтверждается экспериментальными данными, согласно которым при рассмотрении H_2O как продукта реакции (при температуре второй ступени реактора $160 \div 260$ °С) уравнение материального баланса по элементам в системе не выполняется. Так или иначе вопрос о поведении пика $m/e = 18$ в этом диапазоне температур остается открытым.

Тем не менее качественное поведение интенсивностей пиков масс согласуется с результатами моделирования. Так, было найдено, что пик $m/e = 46$ является основным в спектре АДНА. Падение интенсивности пика $m/e = 46$ в диапазоне $T = 160 \div 320$ °С с одновременным ростом интенсивности пика $m/e = 17$ (NH_3) с учетом вкладов от H_2O , АДНА и $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, а также рост интенсивности пиков $m/e = 30$ и 44, связанных с $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, согласуется с результатами моделирования. По результатам моделирования в диапазоне $T = 320 \div 600$ °С образуется HNO_2 . В экспериментах интенсивность пика $m/e = 30$ имеет небольшой локальный максимум при $T = 450$ °С, что по результатам калибровок (по нашим измерениям пик $m/e = 30$ является основным в масс-спектре HNO_2) согласуется с моделью.

Согласно результатам моделирования при $T > 600$ °С в продуктах разложения в основном присутствуют стабильные компоненты — NH_3 , H_2O , NO , N_2 , N_2O , NO_2 , для которых ранее были сделаны калибровки. Привлекая уравнение материального баланса по элементам, мы рассчитывали мольные доли этих веществ. Результаты такого расчета в сравнении с результатами моделирования приведены

в табл. 6. Видно, что данные экспериментов удовлетворительно согласуются с результатами моделирования.

ВЫВОДЫ

Проведенные эксперименты по термическому разложению АДНА позволили:

- определить давление паров АДНА при температуре $80 \div 140$ °С и рассчитать по полученной зависимости теплоту (энтальпию) испарения АДНА. На основании совпадения измеренной величины энтальпии реакции и теоретически рассчитанной [5], а также других экспериментальных наблюдений подтвержден теоретически предсказанный в [5] двухстадийный механизм реакции разложения АДНА: первой стадией является испарение молекулы АДНА в газовую фазу, второй — диссоциация на аммиак и динитразовую кислоту;

- определить эффективную константу скорости реакции диссоциации паров АДНА при температуре $160 \div 320$ °С и аррениусовские параметры этой константы. На основании предложенного механизма и полученной константы скорости реакции диссоциации АДНА выполнено моделирование кинетики газофазного разложения паров АДНА и проведено сравнение результатов моделирования с полученными экспериментальными данными;

- определить состав продуктов разложения АДНА при температуре $160 \div 900$ °С и времени реакции $3,4 \cdot 10^{-2} \div 1,2 \cdot 10^{-2}$ с. Полученный масс-спектр паров АДНА использован при интерпретации экспериментальных данных по структуре пламени АДНА при давлении $3 \cdot 10^5$ Па. Полученные данные могут быть использованы при моделировании химической и тепловой структуры пламени АДНА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Shmakov A. G., Paletsky A. A. Molecular-beam mass-spectrometry to ammonium dinitramide combustion chemistry studies // *J. Propulsion and Power*. 1998. V. 14, N 6. P. 991–1000.
2. Langelet A., Wingborg N., Ostmark H. ADN: A new and promising oxidizer for solid propellants // *Challenges in Propellants and Combustion (100 years after Nobel)* / K. K. Kuo (Ed.). New York, Wallingford (U.K.): Begell House Inc., 1997. P. 14.
3. Oxley J. C., Smith J. L., Zheng W., et al. Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and ^{15}N & ^2H isotopomers // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101. P. 5646–5652.
4. Manelis G. B. Thermal decomposition of dinitramide ammonium salt // 26th Intern. Annual Conf. of ICT, Fraunhofer Institut Chemisht Technologie, Karlsruhe, July 4 -July 7, 1995, Federal Republic of Germany. P. 15-1–15-17.
5. Mebel A. M., Lin M. C., Morokuma K., Melius C. F. Theoretical study of the gas-phase structure, thermochemistry and decomposition mechanisms of NH_4NO_2 and $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 6842–6848.
6. Brill T. B., Brush P. J., Patil D. J. Thermal decomposition of energetic materials 58. Chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature // *Combust. Flame*. 1993. V. 92. P. 178–186.
7. Goodwin E. J., Howard N. W., and Legon A. C. The rotational spectrum of ^{15}N -ammonium chloride vapour: Characterization of the hydrogen-bonded dimer $\text{H}_3\text{N}-\text{HCl}$ // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 131, N 4, 5. P. 319–324.
8. Chipot C., Rinaldi D., and Rivail J-L. Intramolecular electron correlation in the self-consistent reaction field model of solvation // *A MP2/6-31G** ab initio Study of the NH_3-HCl Complex* // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 191, N 3, 4. P. 287–292.
9. 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/c VRRKM Calculations // *Twenty-Seventh Symp. (Intern.) on Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1998. P. 2351–2357.
10. Lutz A. E., Kee R. J., Miller J. A. SENKIN: A Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis // Sandia National Laboratories Report. 1994. N SAND87–8248.