

**О ВЛИЯНИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК
НА ГОРЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ
НА ЕГО ОСНОВЕ**

А. П. Глазкова
(Москва)

Известно, что когда нужно увеличить или уменьшить скорость горения или изменить закон горения, применяют каталитические добавки. Однако их действие при горении настолько специфично, что сказать заранее, как будет действовать тот или иной катализатор на горение взрывчатого соединения, не представляется возможным, и все применяемые в настоящее время катализаторы были найдены эмпирическим путем.

Фридмэн, Ньюджент и др. [1] установили, что многие минеральные добавки (в количестве 3% по весу) катализируют горение перхлората аммония. Наибольшим ускоряющим действием обладает хромит меди (83% CuO и 15% Cr_2O_3). Интересно отметить при этом, что компоненты хромита по отдельности менее эффективны. Так, перхлорат аммония с 3% CuO начинает гореть лишь при давлениях выше 135 ат, а с 3% Cr_2O_3 — выше 230 ат. Скорости горения при этом значительно меньше, чем у перхлората аммония с хромитом меди.

В настоящей работе было изучено влияние некоторых минеральных добавок на горение перхлората аммония, а также смесей на его основе в более широком диапазоне давлений (до 1000 ат). Для опытов применялись перхлорат аммония с размером частиц $<250 \mu$ и добавки в количестве 5% по весу с размером частиц $<100 \mu$. Образчики запрессовывались в плексигласовые трубки диаметром 7 мм и толщиной стенки 1 мм до плотности, близкой к удельному весу; скорость горения определялась фотографически. Влияние материала оболочки на горение чистого перхлората аммония в различных диапазонах давления подробно исследовалось ранее [2]. Для проверки этого влияния в случае катализированного перхлората аммония определялась скорость горения как шашек (диаметр 7 мм), изолированных с боковой поверхности негорючей фторированной смазкой, так и перхлората, запрессованного в плексигласовые трубки (см. таблицу).

Влияние материала оболочки на скорость горения перхлората аммония, катализированного 5% бихромата калия

Давление, кг/см ²	Скорость горения, г/см ² ·сек	
	плексиглас	фторированная смазка
50	1,39	1,26
100	3,04; 3,00	2,94; 2,46
200	5,00	5,72; 7,50

Как следует из таблицы, скорости горения в обоих случаях практически совпадают, нужно лишь отметить, что при давлении в 200 атм при горении шашек во фторированной смазке имели место проскоки горения, в результате чего скорость горения в одном опыте получилась завышенной ($7,50 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$). По этой причине при более высоких давлениях опыты с образчиками во фторированной смазке не ставились.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ГОРЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

Известно, что соли шестивалентного хрома являются наиболее эффективными катализаторами горения аммиачной селитры и ее смесей [3], в то время как эффективность солей трехвалентного хрома значительно меньше. В работе [3] сделано предположение, что снижение катализирующего действия бихромата калия в присутствии горючих веществ обусловлено, по-видимому, их восстановительным действием. Можно было ожидать аналогичного влияния также при горении перхлората аммония и его смесей. Из этих соображений в качестве добавок были исследованы бихромат калия (Cr^6) и окись хрома (Cr^3) (рис. 1).

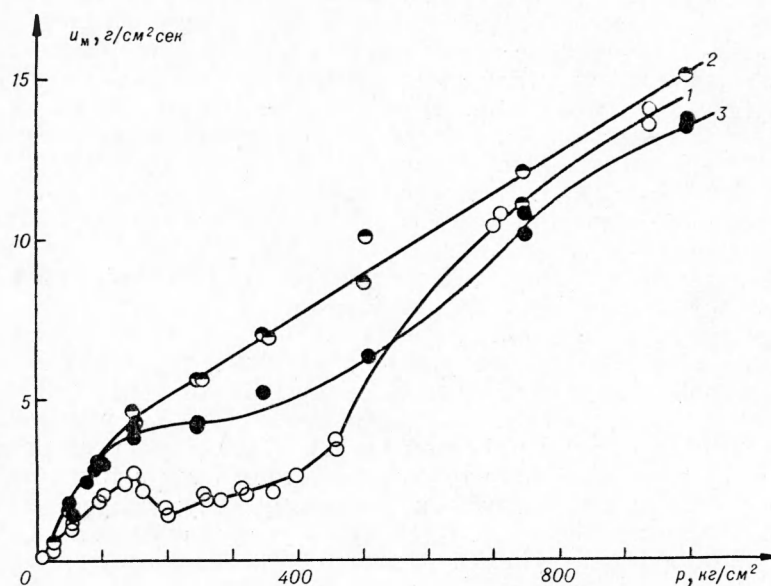


Рис. 1. Влияние минеральных добавок на скорость горения перхлората аммония:

1 — без добавок; 2 — с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 3 — с Cr_2O_3 .

Наибольшая скорость горения во всем изученном диапазоне давлений оказалась у перхлората аммония с бихроматом калия (5%). Как уже отмечалось [2] (рис. 1, кривая 1), характер зависимости скорости горения NH_4ClO_4 от давления имеет три резко выраженные области: первая охватывает интервал давления до 150 атм — здесь зависимость скорости горения от давления близка к линейной; во второй — при давлениях 160—500 атм $u(p)$ имеет сложный характер; скорость горения сначала падает с ростом давления, затем слабо растет с увеличением последнего; в третьей области при давлениях от 500 до 1000 атм скорость горения резко возрастает. Для удобства сопоставим влияние бихромата калия на горение последовательно в этих трех областях.

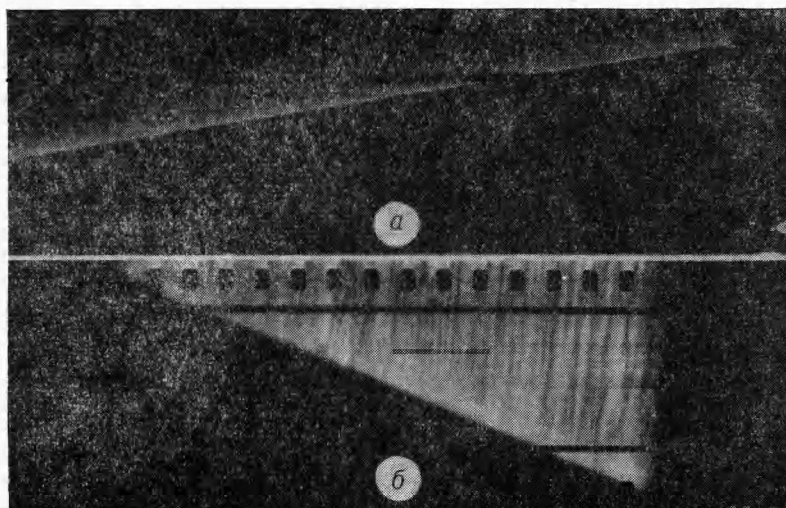


Рис. 2. Горение перхлората аммония:
а — без добавок при 276 ат; б — с $K_2Cr_2O_7$ при 251 ат.

В первой области при давлении 30 ат скорости горения чистого и катализированного перхлората практически совпадают, однако при повышении давления скорость горения катализированного перхлората растет быстрее, чем чистого; при 150 ат отношение этих скоростей равно двум.

Во второй и третьей областях катализированный перхлорат аммония горит по линейному закону

$$u_m = 2,65 + 0,01233 p.$$

Наибольшее ускорение горения наблюдается во второй области там, где для чистого перхлората на кривой $u(p)$ имеют место падение ско-

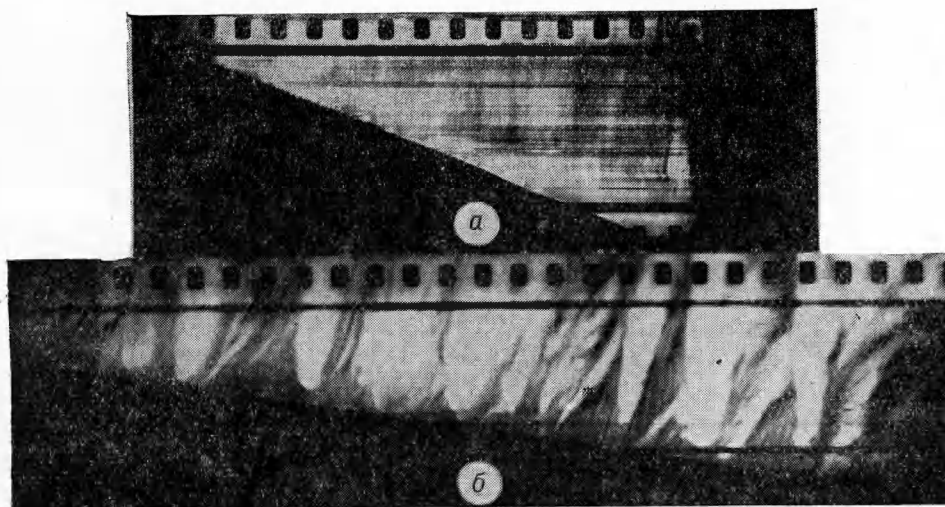


Рис. 3. Горение перхлората аммония с окисью хрома:
а — при 102 ат; б — при 510 ат.

рости и плато. В третьей области, напротив, скорость горения чистого перхлората растет быстрее, чем катализированного, поэтому разница между значениями скорости в обоих случаях уменьшается и при давлениях 800—1000 ат становится незначительной.

Судя по фотографиям горения, меняется не только скорость горения, но и его характер. Так, горение чистого перхлората аммония характеризуется неоднородностью, выражающейся наличием во фронте отдельных более ярких вспышек (рис. 2, а), при добавлении бихромата калия неоднородность во фронте горения исчезает (рис. 2, б), в пламени неоднородность остается.

Действие окиси хрома на горение перхлората аммония весьма своеобразно и зависит от давления: до 100 ат оно равноценно действию бихромата калия, однако при дальнейшем повышении давления ускоряющее действие окиси хрома проявляется слабее; при 550 ат скорости горения перхлората чистого и с окисью хрома (5%) равны, а при более высоких давлениях окись хрома несколько снижает скорость горения перхлората. Заметим, что в отличие от данных работы [1] перхлорат аммония с окисью хрома горит в условиях описываемых опытов уже начиная с давления 50 ат. Это связано, вероятно, как с большим диаметром образчиков, так и с наличием плексигласовой оболочки. При давлении около 300 ат скорости горения, приведенные здесь, совпадают с приведенными в работе [1], но при давлении ~340 ат перхлорат аммония с окисью хрома у Фридмэна, Ньюджента и др. горел быстрее; возможно, это связано с различием в методике постановки эксперимента.

В пламени перхлората аммония при горении его с окисью хрома при давлении порядка 100 ат (рис. 3, а) видны горизонтальные полосы (связанные, по-видимому, с осаждением на стенках трубки твердых частичек окиси хрома), а во фронте горения имеются, как и в случае горения чистого перхлората, отдельные более ярко светящиеся точки. При давлениях выше 250 ат (рис. 3, б) неоднородность структуры пла-

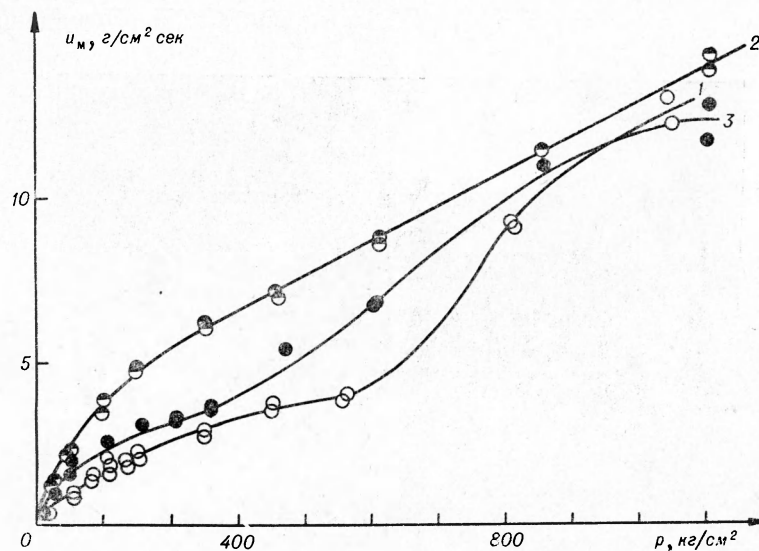


Рис. 4. Влияние добавок (5%) на зависимость скорости горения от давления стехиометрической смеси перхлората аммония с коксом: 1 — чистая смесь; 2 — смесь с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 3 — смесь с Cr_2O_3 .

мени, выражающаяся в различной интенсивности свечения, обусловлена, вероятно, догоранием продуктов разложения перхлората на твердых частицах катализатора, которые накапливаются сначала в конденсированной фазе, а затем уносятся с продуктами горения в газовую.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ГОРЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ СМЕСИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ С КОКСОМ

На рис. 4 представлены зависимости скорости горения от давления для стехиометрической смеси перхлората аммония с коксом и некоторыми добавками. Как и при горении чистого перхлората, наибольшую скорость показывает смесь, содержащая бихромат калия. Окись хрома менее эффективна.

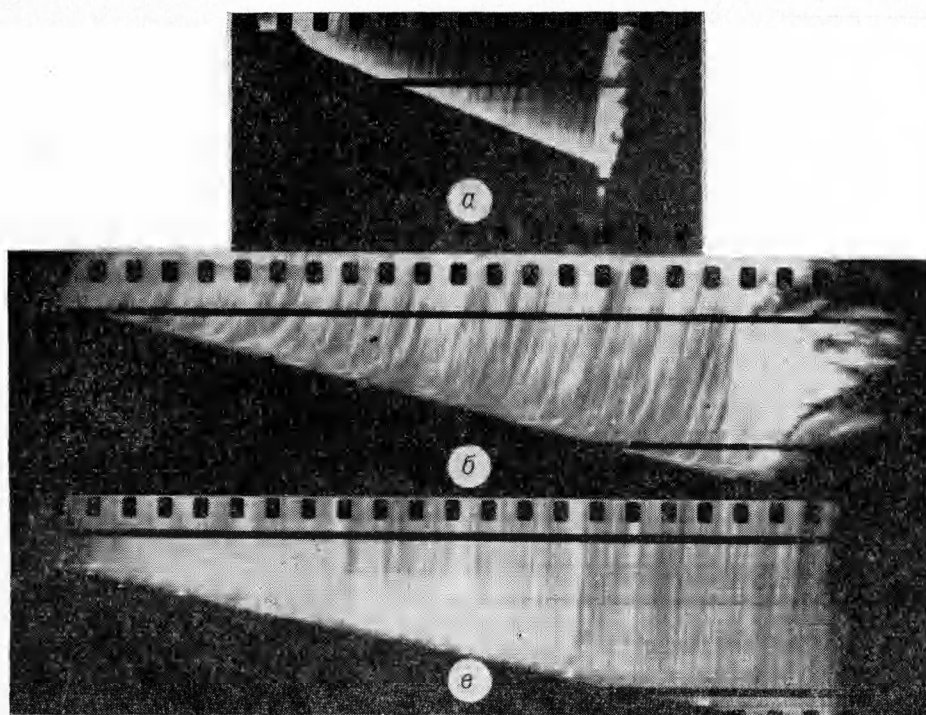
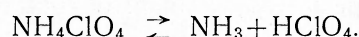


Рис. 5. Горение смесей перхлората аммония с коксом и добавками:
а — NH_4ClO_4 + кокс при 350 ат; *б* — NH_4ClO_4 + кокс + бихромат калия при 750 ат; *в* — NH_4ClO_4 + кокс + окись хрома при 56 ат.

Закон горения смеси перхлората аммония с коксом при давлениях 1—400 ат может быть выражен уравнением $u_m = 0,408 p^{0,75}$, а в области давлений 400—1000 ат $u_m = 0,002 p^{1,28}$. Характер горения изученных смесей показан на фотографиях рис. 5. Во фронте горения наблюдаются локальные вспышки, пламя имеет полосатую структуру. Для смеси с окисью хрома отдельные вспышки во фронте особенно отчетливо видны при давлении 56 ат (см. рис. 5, в).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На горение перхлората аммония оказывают сильное влияние различные добавки, причем это влияние может быть как положительным, так и отрицательным. Максимальное ускоряющее действие оказывает бихромат калия (хром шестивалентный). Он ускоряет горение перхлората аммония почти в такой же степени, как и наиболее эффективный катализатор — хромит меди [1]. Окись хрома (хром трехвалентный), входящая в состав хромита меди, менее эффективна. Следует подчеркнуть, что в области давлений до 100—150 ат действие солей как шести-, так и трехвалентного хрома одинаково. Возможно, это связано с тем, что ведущей реакцией в этой области является (как и при термическом распаде [4, 5]) диссоциация перхлората аммония на аммиак и хлорную кислоту, согласно уравнению



При горении перхлората аммония с бихроматом калия выделяющийся аммиак может восстанавливать¹ Cr^6 в Cr^3 , поэтому действие указанных добавок равноценно. Возможно, что при давлениях выше 150 ат ведущими становятся другие реакции, для которых более эффективными катализаторами являются соединения хрома шестивалентного, чем соединения хрома трехвалентного.

Интересно отметить своеобразное действие на горение перхлората аммония некоторых элементов в чистом виде и в виде окислов. Так, по данным работы [1], окись железа (Fe_2O_3) замедляет горение перхлората аммония в области давлений 70—100 ат, но ускоряет его при более высоких давлениях, причем ускорение горения значительно меньше, чем

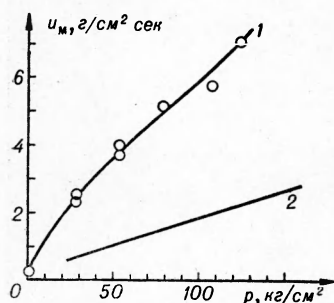


Рис. 6. Влияние железа на зависимость скорости горения перхлората аммония от давления: 1 — стехиометрическая смесь перхлората с железом; 2 — чистый перхлорат.

при горении перхлората аммония с хромитом меди. Если же к перхлорату аммония добавить чистое железо в стехиометрической пропорции, то снизится нижний предел горения (смесь горит уже при атмосферном давлении) (рис. 6). Ускоряющее влияние железо оказывает во всем изученном диапазоне давлений, а значения скоростей горения этой смеси совпадают со скоростями горения перхлората аммония с хромитом меди.

Аналогичная картина наблюдалась и для соединений кальция. По данным работы [1], перхлорат аммония со окисью и углекислым кальцием не воспламенялся при давлениях от 140 до 340 ат. В качестве горючего в настоящих опытах применялся стеарат кальция². Зависимость скорости горения

этой смеси от давления весьма своеобразна (рис. 7): смесь начинает гореть при атмосферном давлении³ и до 20 ат горит по закону, близкому к линейному; в области давлений 20—40 ат скорость горения от давления не зависит, а при дальнейшем повышении давления она снова увеличивается и по абсолютному значению больше, чем при горении чистого перхлората аммония вплоть до 100 ат. При давлениях выше 100 ат

¹ Вероятно, подобно тому, как это происходит при горении аммиачно-селитренных смесей.

² Стеарат кальция добавлялся в стехиометрической пропорции (9,1%).

³ Следует иметь в виду, что стеарат кальция, так же как и железо, является в данном случае и горючим.

скорость горения смеси меньше, чем для чистого перхлората. Следует отметить, что каталитическое влияние добавок при горении смеси перхлората аммония с коксом значительно слабее, чем при горении чистого перхлората. Максимальное ускорение в 2,4 раза наблюдается в при-

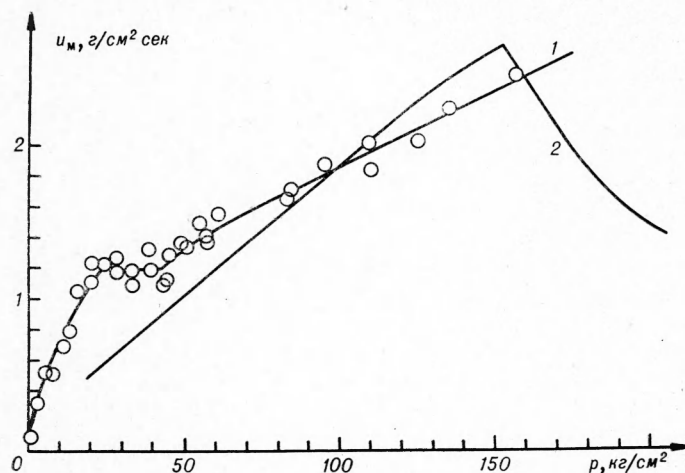


Рис. 7. Зависимость скорости горения от давления стехиометрической смеси перхлората аммония со стеаратом кальция: 1 — смесь перхлората со стеаратом кальция; 2 — чистый перхлорат.

сутствии бихромата калия при 50 ат, в то время как при горении чистого перхлората с этой добавкой макс. ускорение горения при 200 ат было равно 4,4. Далее следует отметить, что смесь перхлората с коксом в присутствии бихромата калия горит с той же скоростью и по тому же закону, что и чистый перхлорат с бихроматом. Из рис. 8 видно, что в

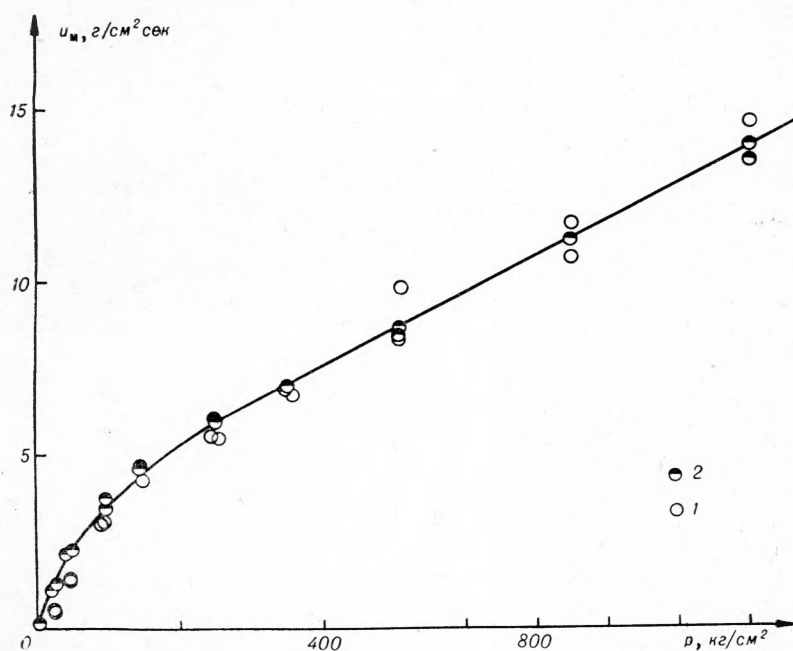


Рис. 8. Влияние бихромата калия на горение перхлората аммония (1) и его смеси с коксом (2).

обоих случаях точки хорошо ложатся на одну кривую. Этот факт еще раз подтверждает, с одной стороны, тезис о том, что ведущим при горении катализированной смеси является горение катализированного перхлората, а с другой, то, что максимальная температура горения сама по себе не определяет величину скорости горения [6, 7]. Так, при горении смеси перхлората с коксом и бихроматом калия температура вдвое больше, чем при горении чистого перхлората аммония с бихроматом калия, однако скорости горения совпадают.

Как уже отмечалось выше, зависимость скорости горения от давления для чистого перхлората аммония имеет сложный характер и это определяется, вероятно, тем, что ведущей в различных областях давления является не одна реакция, а различные; с этим, по-видимому, и связан тот факт, что один и тот же катализатор (окись хрома, например) может ускорять горение перхлората в одной области давлений и замедлять ее в другой.

Полученные и имеющиеся экспериментальные данные не могут пока дать ответа на вопрос о механизме горения перхлората, а также о влиянии добавок на него, но они еще раз свидетельствуют о том, что определяющим является химизм протекающих при горении процессов. В пользу этого говорит как установленное ранее [8, 9] падение температуры на поверхности горящего перхлората аммония, так и тепловыделение в конденсированной фазе в области давлений 50—150 ат, где скорость горения перхлората растет с увеличением давления, а также результаты, полученные Полингом и Смитом [10] при горении подогретых смесей перхлората аммония с параформальдегидом (10%) в чистом виде и с добавкой 3% хромита меди в вакууме (100 мм). Несмотря на то, что скорость горения катализированной смеси была вдвое больше, температура поверхности в обоих случаях была одинаковой, а максимальная температура пламени при горении смеси с катализатором была даже несколько ниже, чем при горении чистой смеси. Единственное отличие при горении катализированной смеси — более высокий температурный градиент в газовой фазе, это дало авторам основание утверждать, что скорость горения лимитируется газофазными реакциями.

Идея о параллелизме реакций, протекающих при термическом распаде и горении, весьма заманчива не только в теоретическом плане. Изучив механизм реакций, протекающих при распаде и действие на них различных добавок (что методически значительно проще), можно было бы (в случае наличия параллелизма) управлять и процессом горения. Посмотрим, существует ли такой параллелизм в случае перхлората аммония?

Хермони и Салмон [11], изучая каталитическое действие различных окислов на термический распад перхлората аммония, установили, что окислы марганца, никеля, кобальта и хрома ускоряют термический распад перхлората в области температур 170—270°С. Наибольшим ускоряющим действием обладает MnO_2 при температуре 170—200° ($E = 28$ ккал/моль) и Cr_2O_3 при 210—230° ($E = 26,7$ ккал/моль). Аналогичные результаты были получены также А. А. Шидловским и Л. Ф. Шмагиным [12] с той лишь разницей, что соединения трехвалентного хрома — Cr_2O_3 и $CrCl_3$ ускоряли распад при температуре выше 240°С и замедляли его при более низких температурах. Замедляющее влияние на низкотемпературную стадию распада оказывала, по данным работы [13], и окись железа Fe_2O_3 ; сильнее всего ускоряли распад соединения марганца, кобальта и никеля.

При сопоставлении этих данных с влиянием добавок на горение, наблюдается некоторый параллелизм в действии добавок, но он не всегда

однозначен. Так, Cr_2O_3 сильно ускоряет термический распад, горение же — значительно слабее. Соединения марганца, ускоряющие распад, при горении значительно менее эффективны: перхлорат аммония с окисью марганца горит лишь, начиная с давления 150 ат и притом сначала с меньшей скоростью, чем чистый перхлорат; аналогичная картина наблюдается и при горении перхлората с натриевой солью марганца $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [1]. Все это свидетельствует о большой сложности процессов, имеющих место при горении, особенно если учесть и влияние давления на него [14]. Кстати, следует отметить, что каталитические эффекты (способствующие более полному протеканию реакций при горении) проявляются для перхлората аммония (в отличие от нитроглицериновых порохов, например) в весьма широком диапазоне давлений (вплоть до 1000 ат).

ВЫВОДЫ

Бихромат калия является наиболее эффективным катализатором горения перхлората аммония и смеси его с коксом. Окись хрома менее эффективна как катализатор и ускоряет горение перхлората только в области давлений до 500 ат. Влияние окиси хрома на горение смеси перхлората с коксом положительно во всем изученном диапазоне давлений.

Максимальные скорости горения наблюдались при горении стехиометрической смеси перхлората аммония с железом, что связано, вероятно, с его каталитическим действием на горение.

Проведено сопоставление по влиянию добавок на термическое разложение и горение перхлората аммония и установлено, что полного параллелизма при этом не наблюдается.

Поступила в редакцию
23/XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Friedman, R. G. Nugent, K. E. Rumbel, A. Scurlock. VI, Symposium on Combustion. N. Y., 1957, 619.
2. А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, 5, 121.
3. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Сб. «Теория взрывчатых веществ», М., изд-во «Высшая школа», 1966.
4. L. L. Bircumshaw, B. H. Newman. Proc., Roy. Soc., London, 1954, A 227, 115.
5. L. L. Bircumshaw, B. H. Newman. Proc. Roy. Soc., London, 1955, A 227, 228.
6. А. П. Глазкова. ЖФХ, 1963, 37, 5, 1119.
7. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
8. В. К. Боболев, А. П. Глазкова, А. А. Зенин, О. И. Лейпунский. Докл. АН СССР, 1963, 151, 3, 604.
9. В. К. Боболев, А. П. Глазкова, А. А. Зенин, О. И. Лейпунский. ПМТФ, 1964, 3, 153.
10. J. Powling and W. A. W. Smith. Combustion and Flame, 1963, 7, 269.
11. A. Hermony (Makovky) and A. Salmon. VIII Symposium on Combustion. N. Y., 1962, 656—662.
12. А. А. Шидловский, Л. Ф. Шмагин. Изв. вузов, Химия и химическая технология, 1962, 5, 4, 529.
13. А. А. Шидловский, Л. Ф. Шмагин. Термическое разложение и горение перхлората аммония. Канд. дисс., МИХМ, 1965.
14. А. Ф. Беляев, Ю. А. Кондрашков, Г. В. Лукашеня, А. К. Парфенов, С. А. Цыганов. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1, 25.