

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНОГО НИТРАТА АММОНИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ САЖИ

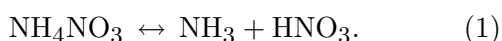
Б. А. Лурье, Чжан Ляньшен

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва

Обнаружено сильное (более чем на семь порядков) увеличение скорости разложения твердого нитрата аммония под влиянием сажи. Установлены его кинетические закономерности в интервале температур 70 ÷ 150 °С. При относительно низких температурах процесс протекает в два этапа с соответствующим ускорением на каждом из них. При повышенных температурах первый этап отсутствует. Скорость разложения пропорциональна количеству сажи в смеси. Энергия активации распада (≈ 30 ккал/моль) не меняется в ходе превращения. Вода тормозит процесс. Обнаружен промежуточный максимум торможения при содержании воды $\approx (4 \div 5) \%$. Основной газообразный продукт разложения — N_2 . Параллельное окисление сажи заканчивается выделением CO_2 . На основании полученных результатов и имеющихся сведений по кинетике отдельных реакций обсуждается механизм происходящих химических превращений.

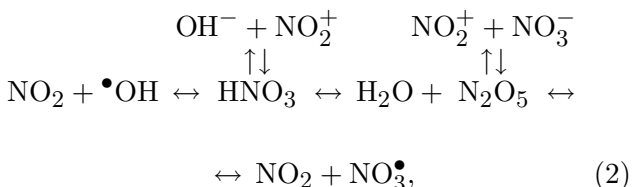
ВВЕДЕНИЕ

Кинетика и механизм термического разложения нитрата аммония (НА) хорошо изучены применительно к условиям его превращения в расплаве [1]. Первичная реакция, подобно другим аммониевым солям, представляет собой диссоциацию на основание и кислоту:

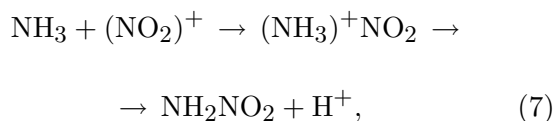
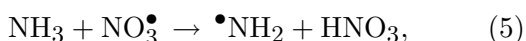
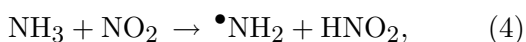


Все многообразие дальнейшего химического превращения НА как в индивидуальном виде, так и в смесях зависит от особенностей протекания вторичных реакций с участием NH_3 и HNO_3 .

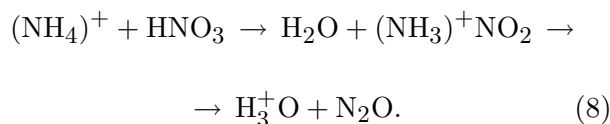
Считается, что скорость распада НА определяется, с одной стороны [2], скоростью разложения HNO_3 [1]:



поставляющей активные реагенты для окисления NH_3 [3–6]:



а с другой — способностью HNO_3 реагировать с НА [1] путем нитрования NH_4^+ с последующим распадом протонированного нитрамида [7, 8]:



Эта схема хорошо согласуется с торможением процесса аммиаком и водой и с ускорением его HNO_3 . Наличие этих веществ в качестве примеси может существенно влиять на скорость разложения НА [1]. Зависимость осредненной константы скорости начального превращения от температуры, полученной по данным разных авторов [2, 9–13] (рис. 1), можно представить выражением

$$k_1 = 10^{12,75} \exp(-167000/RT) [c^{-1}]$$

(размерность E — Дж/моль).

Термический распад НА способен протекать с ускорением, которое растет с увеличением степени заполнения сосуда веществом и с понижением температуры. Температурный коэффициент скорости автокаталитической реакции существенно меньше [1]:

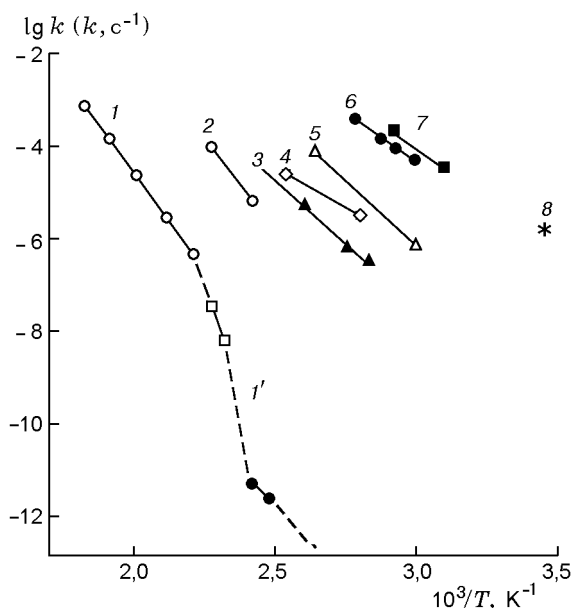


Рис. 1. Зависимость скорости термического распада от температуры:

1 — жидкий НА (расплав, осредненные значения по данным работ [1, 2, 9–14]); 1' — твердый НА (\square — [14], \bullet — [1]); 2, 5 — HNO_3 [1], концентрация 76 и 100 % соответственно, 3 — смеси НА с сажей (настоящая работа), 4 — $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$ [28]; 6, 7 — NH_4NO_2 [30], соответственно твердый и водный растворы; 8 — 60 % HNO_3 в присутствии сажи

$$k_2 = 10^{7,3} \exp(-100000/RT) [\text{с}^{-1}].$$

Сведения по кинетике разложения твердого НА очень скудны. Судя по данным Ю. И. Рубцова [1], этот процесс протекает на два порядка медленнее, чем в жидком состоянии (рис. 1). Результаты, полученные И. Ю. Сидориной [14] при температурах, близких к температуре плавления НА, не отражают реальных скоростей распада кристаллического вещества вследствие известного эффекта прогрессивного плавления [15].

Особенности кинетики и механизма термического распада смесей твердого НА с различными по функциональной природе восстановителями изучены недостаточно. Некоторые из них, например многоатомные спирты и углеводы (сахароза, целлюлоза), способны очень сильно снижать стойкость НА [16], заставляя его разрушаться в твердом состоянии с ощутимыми скоростями при температуре $T = 100 \div 140$ °С. Этот процесс протекает с ускорением. Его энергия активации, установленная М. Э. Розманом по изменению продолжительности индукционного периода в зависимости от

температуры, составляет ≈ 17 ккал/моль [16]. Но далеко не все потенциальные восстановители способны так резко снижать термическую стойкость НА. Его композиции с углеводородными маслами оказываются значительно более стойкими [1].

В настоящей работе исследуются кинетика и основные продукты термического разложения порошкообразного НА в смеси с сажей при сравнительно низких температурах ($70 \div 150$ °С), когда его распад в индивидуальном виде практически не ощутим. Интерес к действию сажи вызван ее специфическим каталитическим влиянием на термическое разложение [17] и горение [18] энергетических материалов. Ее активное воздействие на распад твердого НА отмечено в работе [19] по сильным экзотермическим эффектам при температуре $T \approx 130$ °С, существенно меньшей температуры плавления. Некоторые продукты термического превращения смеси НА с углеродом (3 : 1) в условиях быстрого нагрева определены в работе [20], где обсуждаются возможные пути их образования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нитрат аммония предварительно очищали перекристаллизацией технического продукта из воды, его температура плавления $T_{\text{пл}} = 169,5$ °С. Испытаны два образца печной сажи марки П-234, полученные из разных источников. Их очищали высокотемпературной (300 °С в течение 1 ч) тренировкой в вакууме ($p = 10^{-2}$ Торр). Удельная поверхность обоих образцов ≈ 100 м²/г. Смеси НА с сажей готовили механическим перемешиванием компонентов с помощью ступки и пестика.

Кинетику термического распада изучали по газовой выделению (манометрическим методом), используя специальные стеклянные приборы с компенсационным манометром [21]. Газообразные продукты разложения, не конденсирующиеся при охлаждении до комнатной температуры, анализировали хроматографически [22].

При подготовке опыта на вакуумной установке применяли разные режимы эвакуации летучих примесей из исследуемого вещества. В одном из вариантов образец откачивали ($p \approx 0,1$ Торр): сначала ≈ 30 мин при $T = 20$ °С, а затем еще ≈ 1 ч при $T \approx 90 \div 100$ °С. При этом наблюдали следы возгонки НА в верхней части реакционного сосуда. Данный образец счи-

Таблица 1

Результаты опытов по влиянию воды
на термическое разложение смеси НА с сажой (3 : 1) при 110 °С и $m/v = 0,05$ г/см³

Номер опыта	Масса		Сведения по растворимости воды в образце						Кинетика распада	
	НА, г	(H ₂ O) _Σ , мг	V _{г.ф.} , см ³	(H ₂ O) _{газ}		(H ₂ O) _{к.ф}			t _{ind} , мин	W _{max} , 10 ⁵ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}}$
				Торр	мг	сажа	НА	НА, % (по массе)		
1	0,3	Сухой	9,9	2	0,02	—	—	—	10	9,6
2*	0,28	≈ 3	9,05	24	0,16	1,3	—	0,25	72	3,7
3*	0,28	≈ 3	7,44	55	0,31	2,9	—	0,5	403	2,56
4	0,30	≈ 3	8,04	50	0,31	2,9	—	0,5	315	2,74
5	0,30	≈ 3	8,28	53	0,32	2,9	—	0,5	292	2,64
6**	0,30	22,8	9,92	200	1,5	7,2	14	5,3	2780	0,37
7**	0,21	17,5	9,36	200	1,4	7,2	8,9	5,7	> 3420	—
8**	0,3	42,1	7,8	290	1,7	7,2	33,2	10,0	1630	0,31
9	0,31	46	12,5	310	2,9	7,2	35,9	10,5	1550	—
10	0,30	48,1	11,2	313	2,7	7,2	38,2	11,1	> 1300	—
11	0,31	66,7	10,7	400	3,2	7,2	56,3	15,5	1400	0,56
12	0,3	105,6	8,8	540	3,6	7,2	94,8	25,6	> 4250	—

Примечание. V_{г.ф.} — объем газовой фазы в реакционном сосуде, (H₂O)_Σ — суммарное количество воды, (H₂O)_{к.ф.} — содержание воды в конденсированной фазе, t_{ind} — продолжительность индукционного периода, W_{max} — максимальная скорость газовой выделения, * — технический НА, ** — сажа, образец 2.

тали условно сухим. Начальное давление летучих для смеси НА с сажой (3 : 1) составляло ≈ 2 Торр при T = 110 °С. В другом варианте продолжительность эвакуации была минимальной: 5 ÷ 7 мин при T = 20 °С и p = 0,1 Торр. При этом основное количество влаги, адсорбированное веществом при хранении (≈ 1 % по массе), почти не удалялось. Такой образец называли образцом с естественной влажностью. Для него начальное давление паров воды при T = 110 °С составляло ≈ (50 ÷ 55) Торр (табл. 1). Опыты с большей влажностью готовили, вводя определенное количество воды в условно сухой образец. По значению начального давления в кинетических опытах оценена растворимость воды в смеси НА с сажой (3 : 1). В логарифмических координатах зависимость содержания воды в смеси (C_{H₂O}, г/г) от давления ее паров (p_{var}, Торр) линейна. Она описывается выражением C_{H₂O} = (5 · 10⁻⁵)p_{var}^{1,5}. Проведенные оценки свидетельствуют о том, что вода хорошо растворяется в твердой смеси НА

с сажой и, судя по полученным сведениям об ее адсорбции на саже, преимущественно связывается нитратом аммония.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Большинство кинетических опытов выполнено при соотношении компонентов 3 : 1. Термическое разложение до больших степеней превращения изучено на образце сажи 2 в интервале T = 110 ÷ 150 °С при степенях заполнения сосуда веществом m/v ≈ 0,0004 ÷ 0,0044 г/см³ (табл. 2). В этих условиях процесс развивается с небольшим (в несколько раз) ускорением (рис. 2), которое начинается при степени превращения α ≈ 10 %, а заканчивается при α ≈ 40 %. Затем следует довольно продолжительный участок с постоянной скоростью распада. Последующее ее снижение наступает при α > 70 %. Ускорение распада, характеризующееся отношением W_{max,2}/W_{st}, практически не зависит от температуры (рис. 3). Это не типично для классического автокатали-

Таблица 2
Основные сведения по кинетике термического распада смеси нитрата аммония (образец 2) с сажей (3 : 1) при повышенных температурах до больших степеней превращения

Номер опыта	$T, ^\circ\text{C}$	$m/v, 10^3 \text{ г/см}^3$	$W_{\max,1}$	W_{st}	$W_{\max,2}$
			$10^4 \text{ моль}/[(\text{моль НА}) \cdot \text{с}]$		
13	140	1,4	2,5	1,1	3,4
14	130	1,4	—	0,62	1,82
15	130	0,4	—	0,32	—
16	130	4,4	1,5	0,75	2,18
17	120	1,4	0,58	0,2	0,75
18	120	1,4	0,65	0,25	—
19	110	1,4	0,35	0,08	0,24
20	110	1,4	0,29	0,08	—

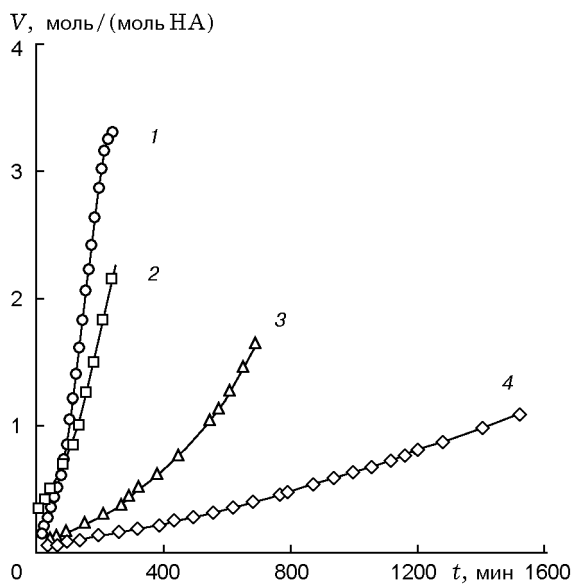


Рис. 2. Кинетика газовыделения при термическом распаде смеси НА с сажей (3 : 1) ($m/v = 0,0014 \text{ г/см}^3$) до глубоких степеней превращения при повышенных температурах:

$T, ^\circ\text{C}$: 1 — 140, 2 — 130, 3 — 120, 4 — 110

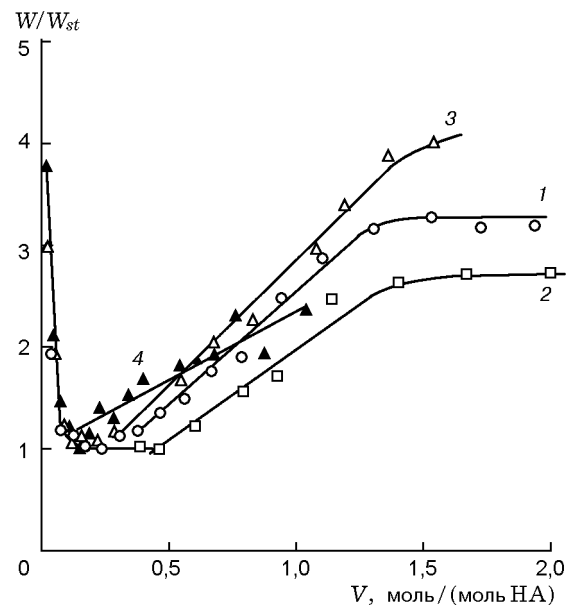


Рис. 3. Влияние температуры на изменение относительной скорости разложения смеси НА с сажей в ходе превращения (для опытов, представленных на рис. 2):

$T, ^\circ\text{C}$: 1 — 140, 2 — 130, 3 — 120, 4 — 110

за и разложения жидкого НА в индивидуальном виде [1]. Ускорение пропорционально величине m/v (рис. 4). Скорость распада повышается пропорционально давлению накапливаемых газообразных продуктов, но коэффициент пропорциональности меньше единицы (0,6 ÷ 0,7). Такая же зависимость скорости от давления продуктов следует из влияния m/v .

Особенностью высокотемпературного разложения является наличие короткого начального участка (до степеней превращения не более 2%), где скорость ($W_{\max,1}$) снижается до некоторого «стационарного» значения (W_{st}) (см. рис. 3). Это падение соизмеримо с последующим продолжительным ростом скорости при больших степенях превращения.

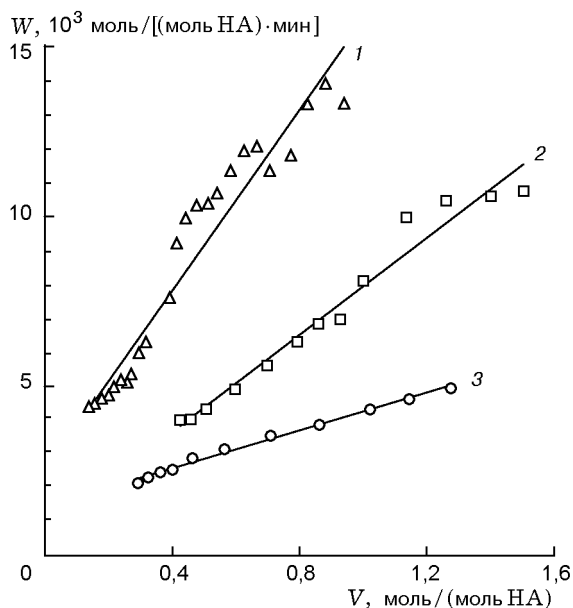
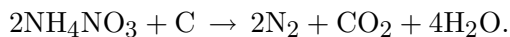


Рис. 4. Влияние степени заполнения сосуда веществом на ускорение процесса разложения смеси НА с сажей (3 : 1) при $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$:

$m/v, 10^{-4}\text{ г/см}^3$: 1 — 44, 2 — 14, 3 — 4

Конечное количество газообразных продуктов распада при $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ достигает 3,5 моль/(моль НА). Из них 55 % — это вода. Основные газы, не конденсирующиеся при охлаждении до комнатной температуры, — это N_2 и CO_2 . В очень небольших количествах присутствуют CO и N_2O . В этих условиях анализируемый состав газов хорошо соответствует простой химической схеме превращения:



В опытах, где распад НА прошел до конца и остался избыток сажи, можно оценить адсорбцию H_2O на саже по изменению давления газов при изменении температуры. Адсорбция начинает ощущаться при $T < 150\text{ }^\circ\text{C}$. При $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ и $p_{\text{vap}} > 170$ Торр она составляет $\approx 0,004$ (моль H_2O)/(г сажи), что соответствует максимальному заполнению поверхности.

При низких температурах ($T < 110\text{ }^\circ\text{C}$) кинетическая кривая на начальном этапе превращения приобретает S-образный вид (рис. 5). Скорость газовыделения, сначала минимальная (W_0), по прошествии некоторого периода времени (t_{ind}) начинает возрастать. Но, быстро достигнув максимальной величины ($W_{\text{max},1}$), далее скорость газовыделения по-

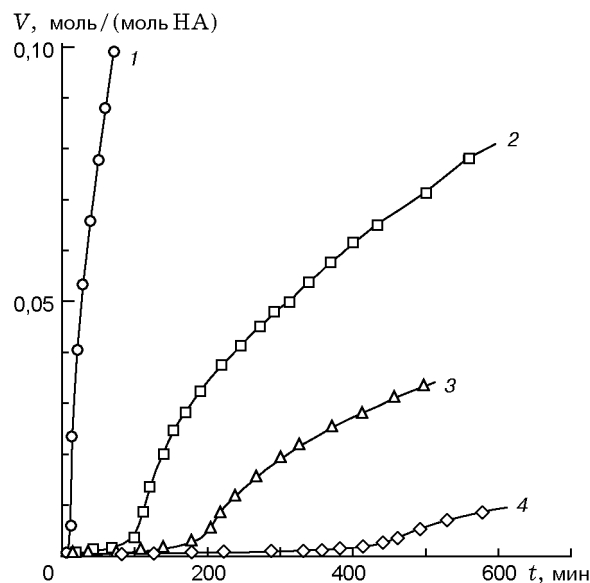


Рис. 5. Кинетика газовыделения при термическом распаде смеси НА с сажей (3 : 1) ($m/v = 0,05\text{ г/см}^3$) на начальной стадии превращения ($\alpha < 5\%$) при сравнительно низких температурах:

$T, \text{ }^\circ\text{C}$: 1 — 110, 2 — 90, 3 — 80, 4 — 70

степенно снижается до некоторого стационарного значения. Первичное ускорение распада не зависит от температуры. При $m/v = 0,05\text{ г/см}^3$ $W_{\text{max},1}/W_0 \approx 40$. Чем ниже температура, тем при меньших степенях превращения достигается значение $W_{\text{max},1}$. Если при $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ это происходит к моменту выделения $\approx 0,05$ моль/(моль НА) газов, то при $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ — к моменту выделения 0,015 моль/(моль НА). Продолжительность индукционного периода увеличивается с понижением температуры (табл. 3). Соответственно индукционный период практически пропадает при повышенных температурах и процесс начинается сразу со скоростью $W_{\text{max},1}$.

Обращает на себя внимание некоторое различие скоростей превращения НА на разных образцах сажи. В смесях с образцом 2 $W_{\text{max},1}$ и W_{st} приблизительно в два раза меньше (см. табл. 3). Результаты кинетических измерений, полученные на одном образце сажи, удовлетворительно воспроизводятся. Опыт, проводившийся при $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ до выделения $\approx 7 \cdot 10^{-3}$ моль/(моль НА) газов, будучи продолженным при $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$, показал скорость распада, типичную для этой температуры. Вещество, предварительно разложенное до

Таблица 3

Основные результаты кинетики термического распада смеси НА с сажей
на начальном этапе превращения (до 3 ÷ 5 % распада)

Номер опыта	$T, ^\circ\text{C}$	$m_{\text{сажа}}, \%$	$m/v,$ 10^3 г/см^3	$t_{\text{ind}},$ мин	W_0	$W_{\text{max},1}$	W_{st}
					$10^7 \text{ моль}/[(\text{моль НА})\cdot\text{с}]$		
Подсушенный образец							
21**	110	25	0,4	23	—	317	93
22**			1,4	3	—	261	80
23			4	18	—	1024	253
24**			40	2	—	360	93
25			140	3	—	397	—
26	110	3	50	14	6,0	54	16,5
27		4		19	6,8	51	17,4
28		6,2		18	10,1	101	29,2
1		25		10	—	960	167
29**		74		107	23	2000	1260
30**		74		5	—	2290	1150
31	90	25	50	94	2,8	86,5	21,0
32	80			184	1,3	42,4	10,7
33	70			400	0,5	8,5	—
34 п	90	25	50	60	—	—	20,7
35 п	90			40	6	—	58,7
Вещество с «естественной» влажностью							
36*	130	25	50	3	—	1900	—
37* п	130			75	—	2030	—
38	120			75	12,7	1000	—
2*	110			72	6,4	370	110
3*	110			403	0,9	256	—
4	110			315	1,9	273	116
5	110			292	2,3	260	—
39*	100			—	0,44	—	—
40	100			335	1,3	103	—

Примечание. 34 п — продолжение опыта 33; 35 п — продолжение опыта 34; 37 п — продолжение опыта 39;
* — технический продукт, ** — сажа, образец 2.

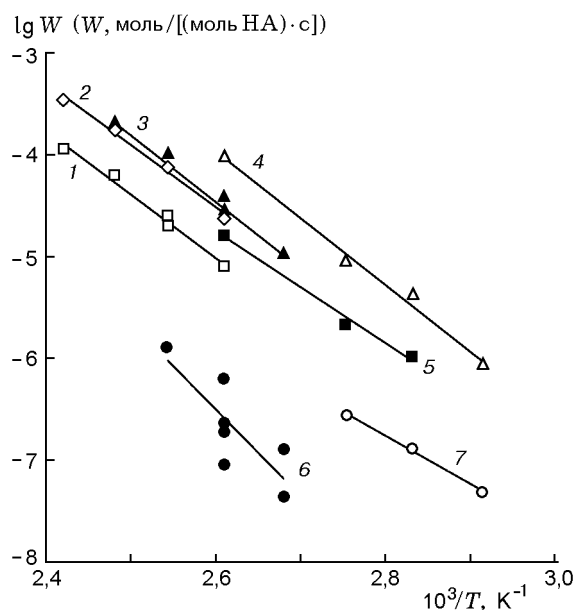


Рис. 6. Зависимость скорости газообразования от температуры при разложении смеси НА с сажей (3 : 1) для сухого вещества (4, 5, 7) и вещества с естественной влажностью (3, 6):

образец 1: $m/v = 0,05 \text{ г/см}^3$, 3, 4 — $W_{\max,1}$, 5 — W_{st} , 6, 7 — W_0 ; для сравнения см. данные по распаду образца сажи 2: $m/v = 0,0014 \text{ г/см}^3$, 1 — W_{st} , 2 — $W_{\max,1}$

выделения $\approx 20 \text{ моль/((моль НА) газ)}$, вакуумированное затем от летучих примесей и вновь помещенное в прибор при $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, дает кинетическую кривую, совпадающую с другими опытами, но без начального индукционного периода, типичного для свежей смеси (ранее не разлагавшейся).

Изменение скорости распада с температурой (см. табл. 3, рис. 6) характеризуется практически одинаковыми значениями энергии активации процесса на разных участках кинетической кривой. Выражение Аррениуса, описывающее изменение начальной скорости реакции, выглядит как

$$\lg W_0 = 9,07 - 108700/2,3RT \text{ [моль/((моль}\cdot\text{с)]}.$$

Для максимальной скорости оно принимает вид

$$\lg W_{\max} = 13,0 - 125500/2,3RT \text{ [моль/((моль}\cdot\text{с)]},$$

а для стационарной — вид

$$\lg W_{st} = 11,07 - 117000/2,3RT \text{ [моль/((моль}\cdot\text{с)]}.$$

Близкое значение имеет энергия активации процесса, полученная по изменению продолжительности индукционного периода с температурой:

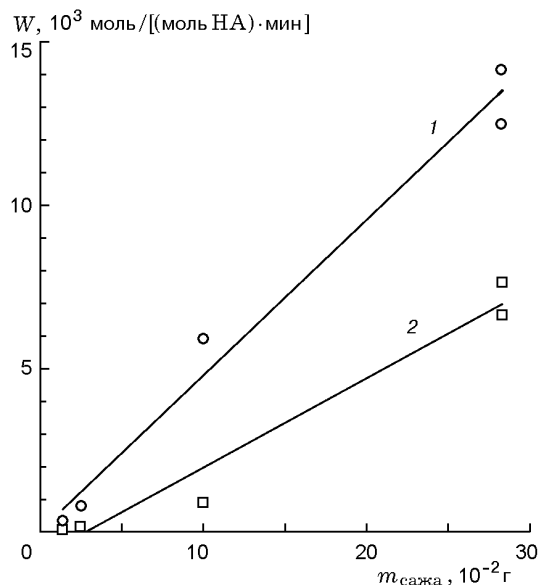


Рис. 7. Влияние количества сажи в смеси с НА на кинетику распада НА при $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$:

1 — $W_{\max,1}$, 2 — W_{st}

$$\lg t_{ind} = -13,25 + 104500/2,3RT \text{ [мин]}.$$

Данное обстоятельство указывает на то, что ведущим здесь может быть один и тот же процесс, а изменение скорости разложения связано с изменением концентрации активных реагентов, участвующих в нем.

Величина m/v слабо влияет на кинетику начального превращения при относительно пониженных температурах (см. табл. 3). Для образца сажи 1 с ростом m/v значения W_{\max} , W_{st} и t_{ind} несколько уменьшаются.

Чем больше содержание сажи в смеси, тем выше скорость распада НА (рис. 7). Прямая пропорциональность скорости количеству сажи характерна для W_{st} и W_{\max} . Величины W_0 и t_{ind} меняются незначительно. Протяженность индукционного периода сильно зависит от остаточной влажности образца. Для смеси НА с 74 % сажи, подготовленной в режиме получения сухого вещества, индукционный период оказался неожиданно большим по сравнению со смесями с меньшим содержанием сажи. Вещество, извлеченное из этого опыта после его завершения при $\alpha \approx 11 \%$ и заново загруженное в новый прибор, разлагается уже без индукционного периода и практически с аналогичными скоростями.

Состав газообразных продуктов распада на начальном этапе ($\alpha < 10\%$) значительно отличается от того, который реализуется при разложении до конца. Здесь соотношение между N_2 и CO_2 не следует приведенной выше химической схеме, где оно равно 2 : 1, а оказывается гораздо большим — 5 : 1. Состав газов, не конденсирующихся при охлаждении до комнатной температуры, практически не меняется при изменении содержания сажи в смеси, температуры, значения m/v и влажности образца. Количество других газов (CO и N_2O) не превышает 5 %.

Относительное содержание газов, конденсирующихся (H_2O) при охлаждении до комнатной температуры, заметно падает в ходе разложения. При распаде смеси НА с сажей (3 : 1) при $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ и $m/v = 0,05\text{ г/см}^3$ до выделения $0,016\text{ моль/(моль НА)}$ газообразных продуктов объемная доля H_2O в газовой фазе составляет $\approx 50\%$. К моменту накопления $\approx 0,1\text{ моль/(моль НА)}$ газов она снижается до 10 %. В конце опытов, проводившихся при $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ с разным содержанием сажи, несмотря на различные степени превращения, абсолютное количество воды в газе оказывается примерно одинаковым — $0,01\text{ моль/(моль НА)}$, что соответствует давлению $\approx 150\text{ Торр}$.

Введение аммиака ($\approx 2\%$) сильно тормозит разложение НА в смеси с сажей. В его присутствии не наблюдалось развития газовой выделения при $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ в течение четырех суток.

Вода тоже тормозит распад. Под ее влиянием уменьшаются значения W_0 и W_{\max} и возрастает t_{ind} (рис. 8). Изменение продолжительности индукционного периода от содержания воды выглядит необычно. При $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ индукционный период растет только до содержания влаги $\approx 4,5\%$. При дальнейшем увеличении количества воды в смеси он сокращается с 3000 до 1400 мин при 14 %-й влажности образца. Введение еще большего количества воды вновь вызывает рост индукционного периода. В опыте с влажностью смеси 21 % ускорение отсутствовало после четырех суток термостабилизации.

На значительном протяжении индукционного периода давление в газовой фазе при распаде влажного вещества почти не меняется. Но параллельно становится заметным рост количества газов, не конденсирующихся при охлаждении. Уменьшение количества воды в газовой фазе отмечается не только к концу ин-

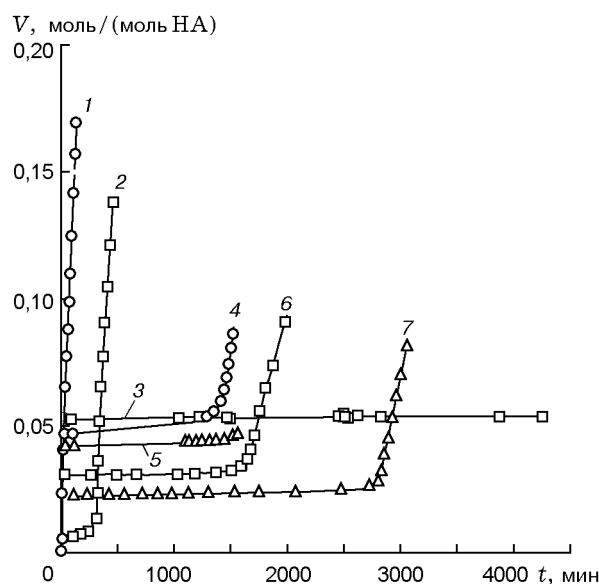


Рис. 8. Влияние воды на кинетику газовой выделенности при распаде смеси НА с сажей (3 : 1) при $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ и $m/v = 0,05\text{ г/см}^3$:

1 — сухое вещество, 2 — естественная влажность ($\approx 0,5\%$), содержание воды: 3 — 25,6, 4 — 15,5, 5 — 10,5, 6 — 10, 7 — 5,3 %

дукционного периода, но и на этапе ускорения газовой выделенности. Вода, выделяющаяся за счет распада НА, остается в конденсированной фазе.

Температурная зависимость скорости разложения смеси с естественной влажностью (см. рис. 6) характеризуется практически такой же энергией активации процесса, как и при распаде сухого вещества:

$$\lg W_{\max} = 12,5 - 125400/2,3RT \text{ [моль/(моль}\cdot\text{с)]}.$$

Но скорость газовой выделенности при разложении такого образца в три раза меньше, а продолжительность индукционного периода больше. Изменение t_{ind} с температурой описывается выражением

$$\lg t_{ind} = -12,14 + 104500/2,3RT \text{ [мин]}.$$

Для технического НА в смеси с сажей (как в условно сухом виде, так и при естественной влажности) не обнаружено заметной разницы в кинетике распада по сравнению с очищенным веществом (см. табл. 3).

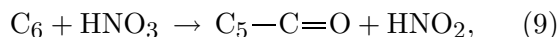
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сильное увеличение скорости термического распада НА под влиянием сажи является,

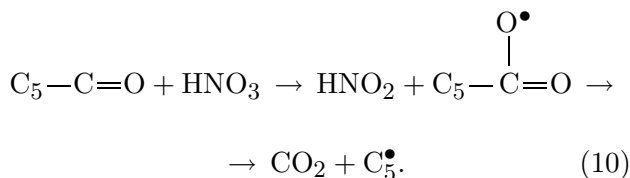
вероятно, следствием быстрого восстановления сажей равновесно выделяющейся HNO_3 (по реакции (1)) до HNO_2 и ее ближайших производных (N_2O_3), которые, в свою очередь, выступают активными нитрозирующими агентами по отношению к NH_3 и $(\text{NH}_4)^+$, обеспечивая превращение их до N_2 [23, 24].

Обычный термический распад HNO_3 [1] (см. рис. 1), судя по известной для него кинетике, даже при максимально возможных содержаниях кислоты, соответствующих достигаемой глубине превращения НА в смеси с сажей, не способен дать необходимых скоростей.

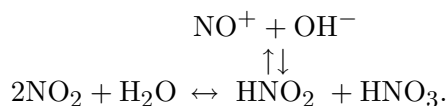
Процесс окисления сажи азотной кислотой [25, 26] сначала идет преимущественно с образованием поверхностных кислородсодержащих соединений. Схематично его можно представить в виде



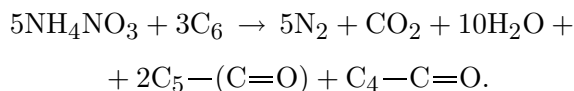
где $\text{C}_5-\text{C}=\text{O}$ — окисленная сажа. Подобное окисление сажи хорошо известно применительно к действию кислорода [27]. Оно стадийно и заканчивается выделением CO_2 :



Непосредственным окисляющим агентом при действии HNO_3 может выступать $(\text{NO}_2)^+$ или NO_3^\bullet , образующийся при распаде N_2O_5 . Первый восстанавливается до NO^+ , второй — до NO_2 . В присутствии воды NO_2 является источником NO^+ :



В пользу стадийного окисления сажи в смесях с НА свидетельствует относительно низкий выход CO_2 по сравнению с N_2 на начальном этапе превращения, когда $\text{N}_2 : \text{CO}_2 = 5 : 1$. Общее химическое уравнение процесса в соответствии с материальным балансом между исходными веществами и анализируемыми газообразными продуктами должно выглядеть здесь следующим образом:

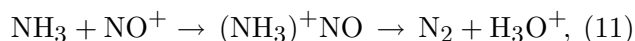


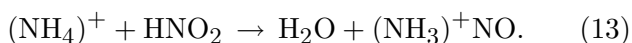
В качестве конденсированных кислородсодержащих продуктов могут выступать не только карбонильные, карбоксильные и гидроксильные группировки на саже, но и промежуточные продукты окисления NH_3 , например NH_2OH в виде его соли с HNO_3 . Но термический распад гидросиламиннитрата протекает с образованием N_2O в качестве конечного продукта. Его разложение [28] характеризуется низким значением энергии активации (≈ 15 ккал/моль) и скоростью, слабо превышающей скорость превращения НА в смеси с сажей. По этим причинам он не способен быть основным промежуточным продуктом распада НА.

Именно реакция сажи с HNO_3 может быть кинетически ведущей при разложении $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{C}$. Для окисления органических веществ водными растворами HNO_3 [29] типична такая же величина энергии активации — $25 \div 30$ ккал/моль. Специальные опыты по взаимодействию 60 %-й водной азотной кислоты с сажей показали, что даже разбавленная кислота ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$) способна в этих условиях уже при комнатной температуре быстро разрушаться с накоплением NO_2 . Начальная скорость ее распада превосходит скорость разложения такой же кислоты в индивидуальном виде на пять порядков величины, чего вполне достаточно для обеспечения интенсивности превращения, характерной для смесей НА с сажей.

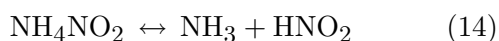
Кинетическая оценка возможных дальнейших путей развития процесса дает следующие результаты. Восстановление NO_2 сажей при $T < 150$ °C происходит сравнительно медленно до NO [22]. Известные для него скорости при низкой ($< 10^{-4}$ моль/л) реальной концентрации NO_2 не могут обеспечить наблюдаемых скоростей распада НА. Окисление NH_3 диоксидом азота (реакции (4), (6) и др.) протекает гораздо быстрее с образованием преимущественно N_2 [3–6]. Но характерные для него скорости при практическом отсутствии NO_2 в газе требуют наличия ощутимых концентраций NH_3 ($\approx 10^{-2}$ моль/л).

По-видимому, со значительно большими скоростями NH_3 и $(\text{NH}_4)^+$ окисляются гетеролитически, взаимодействуя с нитрозирующими агентами, носителями NO^+ , находящимися в конденсированной фазе:





В пользу этого свидетельствует максимальная реакционная способность эквимольных смесей NO_2 с NO по отношению к перхлорату аммония [23], а также известная низкая стойкость нитрита аммония [30]. По аналогии с нитратом его распад, вероятно, протекает через первичную диссоциацию



с последующим активным нитрозированием, результатом которого является превращение промежуточного нитрозида до N_2 и H_2O (реакции (11)–(13)). Возможность непосредственного обмена между HA и HNO_2 с образованием нестойкого нитрита аммония:



— может быть затруднена из-за большой разницы в силе кислот.

Расчет по имеющимся экспериментальным данным [28] констант скоростей термического разложения NH_4NO_2 показывает, что это вещество на 11–12 порядков величины менее стабильно, чем HA (см. рис. 1). Скорости его распада в 100 раз превышают значения W_{max} для смесей HA с сажой. Отсюда следует, что накопление его уже в количестве $0,1 \div 1$ % в виде промежуточного продукта вполне обеспечивает скорости разложения HA под влиянием сажи. Это обстоятельство хорошо соответствует и реальности прямого гетеролитического нитроирования HA .

Наблюдаемое сильное увеличение растворимости воды в ходе распада HA в присутствии сажи может быть следствием появления гораздо более гигроскопичных продуктов, крепко удерживающих воду в конденсированной фазе. Ими могут быть NH_4NO_2 и HNO_3 . Склонность последней к ассоциации с водой общеизвестна.

Вода тормозит разложение смесей HA с сажой через снижение окисляющей способности HNO_3 и уменьшение концентрации NO_2^+ . Максимум торможения при $C_{\text{H}_2\text{O}} \approx 5$ % (по массе) связан, по-видимому, с изменением агрегатного состояния HA . Будучи твердым, он относительно слабо растворяет H_2O и HNO_3 , и поэтому кислота, адсорбирующаяся на саже, сильно разбавляется. Когда HA становится жидким,

растворяясь в воде, он удерживает значительное ее количество в своем объеме и тем самым уменьшает концентрацию H_2O у поверхности сажи.

За первичное ускорение газовой выделению при распаде смесей HA с сажой может отвечать накопление HNO_3 . Ее разбавление накапливающейся водой должно приводить к последующему замедлению превращения. Выход процесса на стационарный режим достигается, по-видимому, за счет реализации некоторой стационарной концентрации водной азотной кислоты на поверхности сажи. Избыток воды и кислоты может частично переходить в твердый HA , растворяясь в нем, а частично — образовывать новую, жидкую фазу, состоящую в основном из воды и растворенного в ней нитрата аммония и содержащую некоторое равновесное количество HNO_3 . Возможно, что постепенное ожигание HA и обуславливает второе (основное) ускорение распада HA в присутствии сажи.

Свойства сажи как сильного восстановителя ответственны за низкую стойкость HA . Именно они обеспечивают разрушение аммонийной соли через ее нитрозирование. Органические соединения, которые окисляются азотной кислотой гораздо хуже или реагируют с ней преимущественно по пути нитрования, не должны так резко ухудшать стойкость HA .

Экстраполяция установленных кинетических закономерностей распада смеси HA с сажой на низкую температуру (20°C) показывает, что скорость разложения составит $\approx 10^{-10}$ моль/(моль·с). Это приблизительно на порядок величины выше, чем для одноосновных порохов [31]. Но протяженность индукционного периода до первичного ускорения разложения образца с естественной влажностью при этой температуре равна ≈ 7 годам. Степень превращения, при которой достигается $W_{\text{max},1}$, составит всего $\approx 0,01$ %. Значения W_{max} и W_{st} в отличие от обычного автокатализа не имеют тенденции к росту с понижением температуры. Поэтому эффект первичного ускорения распада не столь опасен применительно к условиям хранения, но ощутим в противоположной температурной области (при относительно высоких температурах), где он предопределяет значительное снижение температуры вспышки.

Авторы статьи выражают глубокую благодарность проф. Б. Н. Кондрикову за постоянное внимание к работе и обсуждение ее результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
2. Rosser W. A., Inami S. H., Wise H. The kinetics of decomposition of liquid ammonium nitrate // J. Phys. Chem. 1963. V. 67, N 9. P. 1753.
3. Rosser W. A., Wise H. Gas-phase oxidation of ammonia by nitrogen dioxide // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 1078.
4. Bedford G., Thomas J. H. Reaction between ammonia and nitrogen dioxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1972. P. 2163.
5. Thaxton A. G., Hsu C. C., Lin M. C. Rate constant for the $\text{NH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \cdot\text{NH}_2 + \text{HONO}$ reaction: Comparison of kinetically modeled and predicted results // Intern. J. Chem. Kinet. 1997. V. 29. P. 65.
6. Park J., Lin M. C. A mass spectrometric study of the $\text{NH}_2 + \text{NO}_2$ reaction // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 2643.
7. Hughes M. N., Lusty J. R., Wallis H. L. The decomposition of nitroamine (NH_2NO_2) in concentrated mineral acid // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 261.
8. Hughes M. N., Wimbledon P. E., Stedman G. The kinetics and mechanism of the hyponitrous acid — nitrous acid reaction at 0 °C // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1989. P. 533.
9. Robertson P. I. The thermal decomposition of PETN, NG, EDADN and ammonium nitrate // J. Soc. Chem. Ind. 1948. V. 67. P. 221.
10. Беспалов Г. Н., Филатова Л. Б., Шидловский А. А. О термическом разложении нитрата аммония // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42, № 10. С. 2623.
11. Олевский И. К., Иванов А. П., Поляков Л. Н. Производство аммиачной селитры. М.: Химия, 1978.
12. Рубцов Ю. И., Казаков А. И., Морозкин С. Ю., Андриенко Л. П. Кинетика тепловыделения при термическом распаде технической аммиачной селитры // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57, № 9. С. 1926.
13. Brower K. R., Oxley J. C., Tewari M. Evidence for homolytic decomposition of ammonium nitrate at high temperature // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4029.
14. Мошковиц Е. Б., Подшивалова Г. Н., Сидорина И. Ю., Стрижевский И. И. Терморазложение аммиачной селитры при температурах ниже температуры плавления // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. С. 901.
15. Максимов Ю. Я. Об аномалии температурной зависимости скорости распада взрывчатых веществ ниже точки плавления // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41, № 5. С. 1193.
16. Розман М. Э. О термической стойкости аммиачной селитры. Л.: ЛИИВТ, 1958.
17. Lurie B., Groshev D., Michno A. The powdered carbon as a catalyst of the red-ox chemical conversions // Proc. of the 20th Intern. Pyrot. Sem. Colorado Springs, USA, 1994. P. 673.
18. Глазкова А. П., Казарова Ю. А., Савельев А. В. Об окислении угля нитритами и нитратами // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 29, № 3. С. 65.
19. Jain S. R., Oommen C. Thermal ignition studies on metallized fuel-oxidizer systems // J. Thermal Anal. 1989. V. 35. P. 1119.
20. Patil D. G., Jain S. R., Brill T. B. On the fast thermolysis mechanism of ammonium nitrate and its mixtures with magnesium and carbon // Propel. Expl. Pyrot. 1992. V. 17, N 3. P. 99.
21. Гольбиндер А. И. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ. М.: Росвузиздат, 1963.
22. Лурье Б. А., Михно А. В. Взаимодействие сажи с NO_2 // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 4. С. 535.
23. Коробан В. А., Чугункин В. М., Кудрявцева А. Н., Светлов В. С. Влияние некоторых продуктов на разложение перхлората аммония // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. Т. 67: Физическая химия и электрохимия. М., 1970. С. 50.
24. Lurie B., Koroban V., Svetlov V. Chemical compatibility of nitro esters with ammonium perchlorate // Proc. of the 11th Intern. Symp. Stabil. Explos. Sweden, Bastad, 1999. P. 261.
25. Donnet J. B., Hueber F., Reitzer C. et al. Etude de l'action chimique des oxydants sur le noir de carbone // Bull. Soc. Chim. France. 1962. P. 1727.
26. Donnet J. B., Lahaye J. Oxydation du noir de carbone par l'acide nitrique // Bull. Soc. Chim. France. 1966. P. 1282.
27. Тарковская И. А. Окисленные угли. Киев: Наук. думка, 1981.
28. Рафеев В. А., Рубцов Ю. И. Кинетика и механизм термического разложения нитрата гидроксил-аммония // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 11. P. 1897.
29. Ogata Y. Oxidation of organic compounds by HNO_3 . Oxidation in organic chemistry. Pt C. New York, 1978. P. 296–342.
30. Попович А. С. Исследование физико-химических и взрывчатых свойств кристаллического нитрита аммония и его водных растворов: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИХМ, 1968.
31. Лурье Б. А. Химические превращения дифениламина в пироксилиновых порохах // Хим. физика. 1998. Т. 17, № 8. С. 85.

Поступила в редакцию 20/VII 1999 г.,
в окончательном варианте — 19/X 1999 г.