

сти — тенденцию ускорения роста зависимости с увеличением давления. Аналогичная зависимость $u(\rho_H)$ наблюдается для поливинилнитри-ла [29], который по ряду признаков горит в режиме $u_1(T_T)$ (отсутствует неподвижный реакционный слой к-фазы, скорость горения пропорцио-нальна $p^{0,5}$ и определяется кинетикой к-фазы).

Поступила в редакцию
25/IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил. Физика взрыва, № 2. М., Изд-во АН СССР, 1953.
2. П. Ф. Похил, М. М. Белов. Физика взрыва, № 5. М., Изд-во АН СССР, 1956.
3. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
4. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
5. А. Г. Гейдон, Х. Г. Вольфгард. Пламя, его структура, излучение и температура. М., Metallurgizdat, 1959.
6. П. Ф. Похил, И. О. Нефедова, А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1962, 145, 860.
7. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев. ФГВ, 1968, 4, 4, 591.
8. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
9. O. K. Rice, R. Ginell. J. Phys. Coll. Chem., 1950, 54, 885.
10. R. G., Parr, V. L. Grawford. J. Phys. Coll. Chem., 1950, 54, 929.
11. Гекклер. Сб. «Жидкие и твердые ракетные топлива». М., ИЛ, 1959, стр. 331.
12. В. Н. Вильюнов. Докл. АН СССР, 1961, 136, 136.
13. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 1, 100.
14. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 1, 27.
15. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 412.
16. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 1, 48.
17. В. И. Лисицын, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1971, 7, 1.
18. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1971, 201, 1, 144.
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред. М., ГИТТЛ, 1954.
20. А. Э. Шейдеггер. Физика течения жидкостей через пористые среды. М., Гостоп-техиздат, 1960.
21. А. К. Филоненко, Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Второй Всесоюзный сим-позиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черногородка, 1969.
22. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1965, 3, 43.
23. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, 4, 27.
24. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 143.
25. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1960.
26. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 3, 560.
27. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов и др. Кинетика и катализ, 1962, 3, 1, 42.
28. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 8, 1509.
29. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 1, 48.

УДК 541.124

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ НА ЕГО ОСНОВЕ

А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг, Е. П. Гончаров
(Москва)

Макрокинетика высокотемпературного разложения перхлората ам-мония (ПХА) представляет большой интерес для правильного понима-ния механизма зажигания и горения как самого ПХА, так и гетероген-

ных смесей на его основе. По сравнению с огромным количеством исследований по низкотемпературному распаду ПХА число работ, посвященных разложению ПХА при повышенных температурах крайне невелико. Такое положение в значительной степени обусловлено принципиальными трудностями применения классических (изотермических) приемов к изучению кинетики быстропротекающих реакций в конденсированных средах.

С другой стороны, развитие неизотермических методов, в частности термографии и линейного пиролиза, позволило установить некоторые особенности высокотемпературного распада ПХА. Оказалось, что в интервале температур 250—450°С разложение вещества протекает в две стадии. Согласно данным [1], в течение первой («быстрой») стадии по закону, близкому к мономолекулярному, разлагается незначительная часть вещества. Выражение для соответствующей константы скорости имеет вид:

$$k_1 = 10^{9,0} \exp(-32\,000/RT) \text{ с}^{-1}. \quad (1)$$

В работе [2], выполненной с использованием модифицированных методов ДТА и ТГА, были определены значения k_1 , хорошо согласующиеся с расчетами по (1), и выведено уравнение, описывающее двухстадийный процесс распада ПХА. Выражения для константы k_2 скорости распада ПХА во второй («медленной») стадии, полученные различными авторами, отличаются меньшей сходимостью. Так, результаты [2], близкие к данным [3, 4] и согласующиеся с расчетными значениями k_2 , вычисленными в [1] по измеренным скоростям линейного пиролиза ПХА, существенно превышают величины k_2 , полученные в [1] из опытов по убыли веса в изотермических условиях x^1 . Существенно, однако, что по данным большинства опубликованных работ энергия активации этого процесса $E_2 \approx 30,0 \div 32,5$ ккал/моль близка к энергии активации первой стадии E_1 .

Влияние давления на макрокинетику высокотемпературного распада ПХА

Специфической особенностью разложения ПХА является одновременное протекание необратимой реакции (I) и термодинамически равновесного процесса — диссоциативной сублимации (II). При невысоких температурах вследствие низких значений упругости паров хлорной кислоты и аммиака — продуктов, образующихся по механизму (II), влиянием последнего на распад ПХА можно пренебречь. С повышением температур до значений $T \approx 350 \div 500^\circ\text{C}$, реализуемых в термографических и термогравиметрических экспериментах [2], а также в опытах по линейному пиролизу и горению ПХА, роль сублимации становится существенной. В настоящей работе предпринята попытка проанализировать влияние диссоциативной сублимации на макрокинетику высокотемпературного разложения ПХА и модельных смесей на его основе. С этой целью используются развитые ранее [5] физические представления об эффекте «объемного испарения» в процессе распада конденсированной фазы летучих взрывчатых веществ. Хотя при повышении температуры вплоть до 550°С ПХА не плавится, его разложение в основных чертах сходно с распадом расплавов вторичных ВВ.

Действительно, после прохождения точки фазового превращения из орторомбической в кубическую модификацию (240°С) пористость кристаллов ПХА сильно возрастает. В образующихся микротрещинах про-

¹ В работе [1] рассматриваемая в данном случае константа обозначена символом k_3 .

дукты сублимации находятся в равновесии с твердой фазой. В условиях затрудненного газоотвода, реализуемых в опытах с «тепловым разбавлением», когда тонкий слой вещества помещен между двумя теплопроводными металлическими блоками, газы, образующиеся по механизму (I), покидают разлагающийся ПХА, будучи насыщены парами хлорной кислоты и аммиака — продуктами реакции (II)¹.

Регистрируемая в калориметрических (и термографических) опытах скорость процесса \dot{q} равна разности скоростей тепловыделения, обусловленного (I), и поглощения тепла сопровождающего (II). В весовых экспериментах убыль массы вещества \dot{m} складывается из скоростей образования газа \dot{m}_r и пара $\dot{m}_п$:

$$\dot{q} = Q\dot{m}_r \left(1 - \frac{\Delta H}{Q} \cdot \frac{\dot{m}_п}{\dot{m}_r} \right), \quad (2)$$

$$\dot{m} = \dot{m}_r \left(1 + \frac{\dot{m}_п}{\dot{m}_r} \right), \quad (3)$$

где Q — тепловой эффект реакции; ΔH — теплота сублимации. При постоянной температуре соотношение $\dot{m}_п/\dot{m}_r$ имеет вид:

$$\frac{\dot{m}_п}{\dot{m}_r} = \frac{\mu_п}{\mu_r} \cdot \frac{p_{\text{ин}}(T)}{p_\infty - p_{\text{ин}}(T)}, \quad (4)$$

где $\mu_п$ и μ_r — соответственно молекулярные веса пара и газа; $p_{\text{ин}}(T)$ — упругость пара; p_∞ — давление в окружающей среде.

В режиме линейного нагрева вещества с темпом ω выражение для $\dot{m}_п/\dot{m}_r$ запишется следующим образом:

$$\frac{\dot{m}_п}{\dot{m}_r} = \frac{\mu_п}{\mu_r} \frac{p_{\text{ин}}(T)}{p_\infty - p_{\text{ин}}(T)} \left[1 + \frac{m_r}{m_g} \cdot \frac{\Delta H \omega}{RT^2} \cdot \frac{p_{\text{ин}}(T)}{p_\infty - p_{\text{ин}}(T)} \right], \quad (5)$$

где m_r — масса газа, содержащегося в порах навески в квазистационарных условиях. При темпах нагрева $\omega \leq 10$ град/мин, характерных для обычных термографических опытов по разложению ПХА, второй член в квадратных скобках формулы (5) пренебрежимо мал по сравнению с единицей. Выражение, связывающее скорость тепловыделения \dot{q} со скоростью распада вещества $\dot{\eta}$, совпадает с соответствующей формулой для изотермического процесса [5]:

$$\dot{q} = \dot{\eta}Q \left[1 - \frac{\Delta H}{Q} \cdot \frac{\mu_п}{\mu_r} \cdot \frac{p_{\text{ин}}(T)}{p_\infty - p_{\text{ин}}(T)} \right]. \quad (6)$$

Уравнение (6) может быть проинтегрировано в интервале $T_0 \div T_k$, где T_0 и T_k — начальная и конечная температуры термографического опыта. Необходимым условием корректности интегрирования является выполнение во всем диапазоне $T_0 \div T_k$ следующих соотношений:

$$\frac{dT}{dt} = \omega = \text{const}, \quad (7)$$

$$p_{\text{ин}}(T) \ll p_\infty. \quad (8)$$

Тогда выражение, связывающее экспериментально определяемый Q_a и истинный Q — тепловые эффекты разложения, имеет вид

$$Q_a = Q - \frac{\Delta H \mu_п}{p_\infty \omega \mu_r} \int_{T_0}^{T_k} \dot{\eta}(T) p_{\text{ин}}(T) dT. \quad (9)$$

¹ Для краткости в дальнейшем продукты необратимого распада будем называть «газом», продукты диссоциативной сублимации — «паром».

Интеграл в правой части (9) слабо зависит от p_∞ , откуда для $\omega = \text{const}$ получим:

$$Q_0 = Q - \frac{\text{const}}{p_\infty}. \quad (10)$$

В проведенных опытах по термографическому исследованию разложения ПХА при различных давлениях с использованием методики «теплового разбавления» [2] тонкий (~ 300 мкм) слой исходного порошка дисперсностью $90 \div 200$ мкм, зажатый между торцами двух алюминиевых цилиндров ($d=8$ мм, $l=15$ мм), помещался в ячейку-реактор термографа. Давление во внутреннем объеме прибора создавалось инертным газом — азотом.

Таблица 1

p_∞ , атм	0,01	0,3	0,5	1,0	10,0
Q_0 , кал/г (ячейка № 1)	—	219	240	255	280
Q_0 , кал/г (ячейка № 2)	177	198	225	247	277

Результаты зависимости $Q(p_\infty)$ для двух серий опытов, отличавшихся конструкцией ячейки-реактора, представлены в табл. 1. Применение «теплового разбавления» обеспечивает с требуемой точностью условие (7). Сопоставление полученных термограмм с

температурной зависимостью для упругости продуктов диссоциативной сублимации ПХА [6] показало, что при использовавшихся темпах нагрева $\omega = 3,4$ град/мин для $p_\infty \geq 0,3$ атм строго выполняется и условие (8). Обработка данных табл. 1 по формуле (10) в координатах $Q_0(1/p_\infty)$ (рис. 1) показала, что тепловой эффект высокотемпературного разложения ПХА равен $Q=280$ кал/г, что хорошо согласуется с $Q=274$ кал/г [9], определенной с помощью дифференциального сканирующего калориметра.

В заключение заметим, что, как показывает анализ формул (3), (4), с ростом температуры эффективная энергия активации процесса, приводящего к исчезновению конденсированной фазы, совпадает с истинной энергией активации необратимого распада до тех пор, пока справедливо неравенство:

$$\frac{\mu_{II}}{\mu_I} \cdot \frac{p_{\text{нп}}(T)}{p_\infty - p_{\text{нп}}(T)} \ll 1. \quad (11)$$

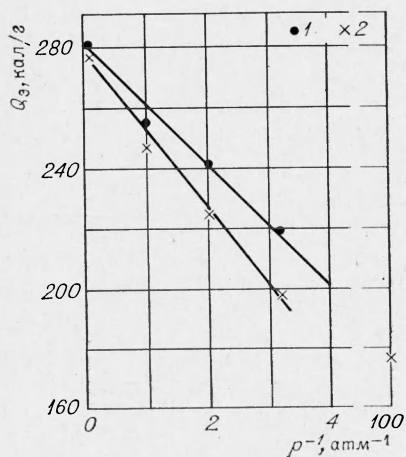


Рис. 1. К определению теплового эффекта высокотемпературного разложения ПХА:

1 — ячейка-реактор № 1; 2 — ячейка-реактор № 2.

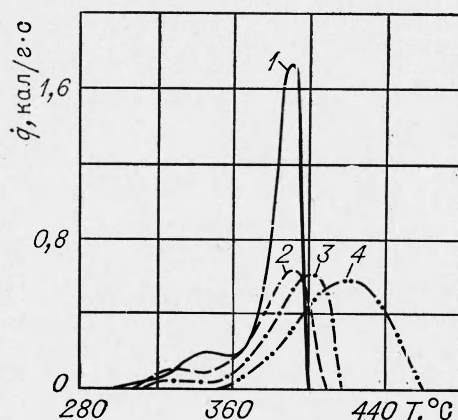


Рис. 2. Термограммы высокотемпературного разложения смесей ПХА — полимер: $\omega = 3$ град/мин; $p_\infty = 1$ атм.

1 — ПХА-ПС; 2 — ПХА-ПАН; 3 — ПХА-ПВС; 4 — ПХА-ПЭ.

При более высоких температурах доля продуктов сублимации возрастает и, согласно (3), эффективная энергия активации увеличивается, стремясь в пределе при $p_{\text{ип}}(T) = p_{\infty}$ к бесконечности. Экспериментально этот результат был получен в опытах по линейному пиролизу ПХА [1].

Высокотемпературное разложение модельных смесей ПХА — полимер

Исследование кинетики высокотемпературного разложения модельных смесей проводилось по методике, описанной в [2]. «Тепловое разбавление» осуществлялось таким же образом, как и в опытах по разложению ПХА (см. выше). Перед введением в ячейку-реактор термографа порошки ПХА и соответствующего полимера, взятые в весовом отношении 4 : 1, тщательно перемешивались. В качестве горючих составляющих двухкомпонентных смесей были выбраны полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ), полиакрилонитрил (ПАН) и полиэтилен (ПЭ). Поскольку все эти термопласты плавятся до начала интенсивного разложения их смесей с ПХА, дисперсность исходных полимерных порошков не контролировалась. Опыты проводились при $0,5 \leq \omega \leq 8$ град/мин.

Обработка термограмм, часть из которых приведена на рис. 2, по схеме, изложенной в [2, 7], показала, что, несмотря на некоторые различия, макрокинетике распада указанных смесей присущи определенные общие черты. Смесей ПХА с ПС, ПВХ и ПАН разлагаются двухстадийно: величины тепловых эффектов для различных смесей близки, $Q_{\text{см}} = 550 \pm 100$ (кал/г). Для второй стадии, в процессе которой разлагается основная часть смеси (порядка 70%), характерны чрезвычайно высокие значения энергии активации: $E_2 \approx 60$ ккал/моль (табл. 2). Как отмечалось ранее [2], разложение смеси ПХА — ПЭ протекает в одну стадию с $E = 60$ ккал/моль. Обращает на себя внимание близость константы скорости распада системы ПХА — ПЭ и соответствующих величин для второй стадии разложения смесей ПХА с ПС, ПВХ и ПАН (рис. 3). Из анализа этих данных можно сделать предположение, что распад системы ПХА — ПЭ также протекает по двухстадийному механизму, однако первая стадия является вырожденной.

Таблица 2

Смесь	Диапазон глубин превращения	Энергия активации, ккал/моль	Предэкспоненциальный множитель, с^{-1}	Порядок реакции	Суммарный тепловой эффект, кал/г
ПХА — ПС	0,40—0,85	$63,0 \pm 2,3$	$10^{18,8 \pm 0,7}$	Нулевой	600 ± 50
ПХА — ПВХ	0,30—0,80	$62,6 \pm 2,9$	$10^{18,2 \pm 0,9}$	Первый	530 ± 50
ПХА — ПАН	0,30—0,80	$60,1 \pm 3,3$	$10^{18,6 \pm 1,1}$	»	550 ± 50
ПХА — ПЭ	0,05—0,80	$60,0 \pm 2,6$	$10^{16,9 \pm 1,0}$	»	530 ± 50

Высокие значения энергии активации и близость констант второй стадии высокотемпературного разложения смесей, в состав которых входят полимеры, существенно различающиеся по своему строению, можно объяснить с учетом рассмотренного выше эффекта объемного испарения, сопровождающего разложение ПХА. Принимая во внимание, что реакционная способность горячих паров хлорной кислоты (ХК) при окислении органических веществ намного превосходит действие окислов азота и хлора — первичных продуктов необратимого распада ПХА, — можно предположить, что при повышенных температурах кинетика разложения смеси в целом будет определяться скоростью $m_{\text{п}}$ подвода па-

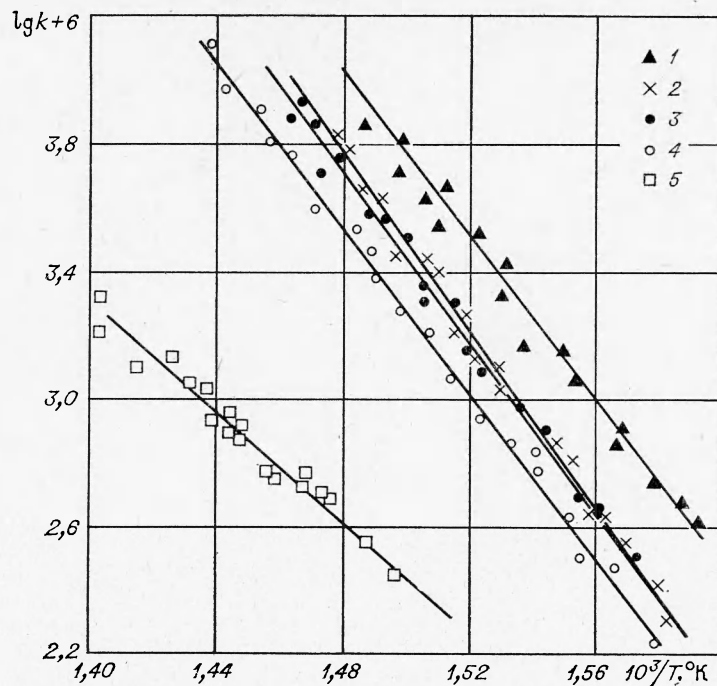


Рис. 3. Константы скорости второй стадии разложения смесей ПХА — полимер, $p_{\infty} = 1$ атм.

1 — ПХА—ПАН; 2 — ПХА—ПС; 3 — ПХА—ПВХ; 4 — ПХА—ПЭ; 5 — ПХА—ПС ($p_{\infty} = 10$ атм).

ров ХК из объема кристалла ПХА к поверхности его контакта с горючим. При $p_{\text{гип}} \ll p_{\infty}$, согласно (4),

$$\dot{m}_{\text{п}} \sim \dot{\eta} \frac{p_{\text{гип}}}{p_{\infty}},$$

откуда энергия активации брутто-процесса $E = E_{\text{ПХА}} + \frac{\Delta H}{2} = 31 + 29 = 60$ ккал/моль, что хорошо согласуется с соответствующими значениями для E_2 (см. табл. 2). Поскольку кинетика разложения в этих условиях определяется свойствами ПХА, а не полимеров, константы скорости для разных смесей должны быть близки.

В пользу предложенного механизма свидетельствует и кажущийся на первый взгляд парадоксальным факт ингибирования высокотемпературного распада смесей ПХА — полимер при повышении давления p_{∞} в реакционном объеме¹. На рис. 3 приведены данные по константам скорости распада смеси ПХА—ПС при давлениях 1 и 10 атм. Из графика видно, что указанный рост давления приводит к снижению скорости разложения и уменьшению энергии активации E_2 от 63 до 40 ккал/моль. Поскольку окисление горючего осуществляется и «газом» и «паром» (ХК), образующимися при распаде ПХА, с учетом соотношения (4) можно записать для скорости суммарного процесса разложения смеси следующее соотношение:

$$\dot{\eta}_{\text{см}} = \dot{\eta}_{\text{г}} + \dot{\eta}_{\text{п}} \approx k_{\text{г}} \dot{m}_{\text{г}} + k_{\text{п}} \dot{m}_{\text{г}} = k_{\text{г}} \dot{m}_{\text{г}} \left(1 + \frac{k_{\text{п}} \mu_{\text{п}} p_{\text{гип}}}{k_{\text{г}} \mu_{\text{г}} p_{\infty}} \right), \quad (12)$$

где $\dot{\eta}_{\text{г}}$, $\dot{\eta}_{\text{п}}$ и $k_{\text{г}}$, $k_{\text{п}}$ — соответственно скорости и константы гетерогенного

¹ Этот эффект, по-видимому, впервые был замечен Веноградом и Вэшем при разложении системы ПХА — сополимер полибутадиенакриловой кислоты [8].

окисления полимера «газом» и «паром». Поскольку $k_{\text{п}} \gg k_{\text{г}}$ даже при незначительных $p_{\text{ип}}/p_{\infty}$ кинетика разложения смеси будет определяться скоростью образования «пара» и энергия активации будет соответственно близка к 60 ккал/моль (в предположении о малости энергий активации собственно гетерогенных окислительных реакций). С ростом p_{∞} отношение $p_{\text{ип}}/p_{\infty}$ и пропорциональный ему второй член в скобках (12) уменьшаются. Результатом является снижение общей скорости разложения смеси и уменьшение величины эффективной энергии активации — в пределе до 30 ккал/моль, соответствующей распаду ПХА. При очень малых величинах $p_{\text{ип}}/p_{\infty}$ (низкие температуры) макрокинетика процесса для смесей ПХА — полимер может близко совпадать с кинетикой распада ПХА. Этот факт отмечался, в частности, на примере низкотемпературного разложения (первая стадия) смеси ПХА—ПС при давлении 1 атм [2].

В заключение следует отметить, что для вывода об общности предложенного механизма высокотемпературного разложения рассматриваемых систем необходимы дополнительные исследования смесей ПХА с другими полимерами.

*Поступила в редакцию
9/XI 1972*

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Манелис, А. В. Прошин и др. ФГВ, 1968, 4, 3.
2. Е. П. Гончаров, А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг. В сб. «Труды 3-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву». М., «Наука», 1972.
3. P. W. Jacobs, A. Russel-Jones. AIAAJ, 1967, 5, 4, 829.
4. P. W. Jacobs, A. Russel-Jones. J. Phys. Chem., 1968, 72, 202.
5. А. Г. Мержанов, Б. М. Слуцкер, А. С. Штейнберг. ФГВ, 1968, 4, 4.
6. S. Ipatii, W. Rosser, H. Wise. J. Phys. Chem., 1963, 67, 1077.
7. Е. П. Гончаров, Г. И. Дриацкая и др. Докл. АН СССР, 1971, 197.
8. Р. Вэш, Г. Веноград. В сб. перев. «Термическое разложение и горение перхлората аммония». Новосибирск, «Наука», 1971.
9. S. Santacesaria, L. Giuffre, G. Fusi. La Rivista dei Combustibile, 1971, 25, 9, 376—386.

УДК 541.124

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЯ С КИСЛОРОДОМ МЕТОДОМ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

*Ю. М. Григорьев, Ю. А. Гальченко, А. Г. Мержанов
(Москва)*

Непосредственное изучение кинетики взаимодействия металлов с газами при высоких температурах сопряжено с большими трудностями методического характера. Представляется целесообразным для этих целей использовать методы неизотермической кинетики и, в частности, метод воспламенения, хорошо зарекомендовавший себя при исследованиях высокотемпературного распада гомогенных конденсированных веществ [1—3].