

7. Cosman A. D., Harvey P. S. Computer analysis of fuel-air mixing and combustion in an axisymmetric d. i. diesel // *Ibid.*— 1982.— N 820036.— P. 21.
8. Mugnussen B. F., Hjertager B. H. On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion // 16th Symp. (Int.) on Combustion. The Combust. Inst., 1976.— P. 719—728.
9. Гороховский М. А., Хлынин В. П. Расчет газодинамики сжатия в цилиндре двигателя внутреннего сгорания при различных формах камеры сгорания // *ИФЖ.*— 1989.— 57, № 2.— С. 285—290.
10. Шпильберг И. Г. Численное моделирование одно- и двухфазных турбулентных диффузионных пламен при наличии внешних воздействий: Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Алма-Ата, 1989.
11. Hiroyasu H., Kadota T. Fuel droplet size distribution in diesel combustion chamber // *Bull. Jap. Mech. Eng.*— 1976.— N 19.— P. 1064—1072.
12. Dukowicz J. K. A particle-fluid numerical model for liquid sprays // *J. Comp. Phys.*— 1980.— N 35.— P. 229—253.
13. Kuo T. W., Bracco F. V. Computations of drop sizes in pulsating sprays and of liquid-core length in vaporizing sprays // *SAE Tech. Pap. Ser.*— 1984.— N 840226.— P. 14.

г. Алма-Ата

Поступила в редакцию 9/II 1990,
после доработки — 24/VII 1990

УДК 541.124.7

В. Г. Иванов, Г. Л. Савинов

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ГИДРАЗИНАТОВ ПЕРХЛОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

Неизотермическими термогравиметрическим и термографическим методами исследовано термическое разложение дигидразината перхлората лития и моногидразината перхлората натрия. Установлено, что при разложении гидразинатов вместе с отщеплением гидразина происходит частичное окисление его в расплаве гидразината при температурах ниже температур разложения перхлоратов. Определены кинетические параметры отдельных стадий термораспада.

Характерное свойство перхлоратов состоит в способности образовывать устойчивые комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами [1]. При этом в ряде случаев образуются соединения, способные экзотермически разлагаться с окислением горючей части комплекса, самовоспламеняться и устойчиво гореть. Комплексные соединения получают при растворении перхлоратов в соответствующем растворителе путем сольватации и могут быть выделены из растворов в виде индивидуальных веществ [1—3].

Наиболее простыми объектами этого типа представляются комплексные соединения перхлоратов щелочных металлов с аммиаком и гидразином. Все перхлораты щелочных металлов хорошо растворимы в гидразине [2—3], однако устойчивые комплексные соединения с гидразином (гидразинаты) образуют только перхлораты лития и натрия [2, 4], причем перхлорат лития образует дигидразинат $\text{LiClO}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ (ДГПЛ), а перхлорат натрия моногидразинат $\text{NaClO}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ (МГПН). Некоторые свойства этих комплексов, а также термическая стабильность исследованы в работе [4]. Качественное исследование термического разложения гидразинатов перхлоратов щелочных металлов при малых (3—5 град/мин) скоростях нагрева в открытой реакционной ячейке [4] показало, что разложение сводится к простому отщеплению и испарению координационно связанного гидразина. Однако, как показали эксперименты авторов настоящей работы, при более высоких скоростях нагрева (до $\omega = 15 \div 32$ град/мин) происходит экзотермическая реакция окисления гидразина перхлоратом, переходящая в ряде случаев в самовоспламенение исследуемого вещества.

В настоящей работе исследовалась кинетика термического разложения ДГПЛ и МГПН в условиях динамического нагрева. Исходные со-

| Гидразина- нат | Энталь- пия обра- зования [8], кДж/моль | $T_{пл}$, °С | $T_{в}$, °С | Кисло- родный баланс | Стадия разложе- ния | T , °С | k_0 , с ⁻¹ | E , кДж/моль |
|-------------------|---|---------------|--------------|----------------------------|---------------------------|----------|-------------------------|-------------------|
| ДГПЛ | -367,2 | 140—175 | 230—260 | 0 | I | 210—335 | $1,15 \cdot 10^6$ | 92 |
| МГПН | -358,8 | 135—175 | 260—300 | +50 | I | 40—175 | $4,32 \cdot 10^2$ | 43,6 |
| | | | | | II | 135—250 | $2,177 \cdot 10^{10}$ | 113,9 |

единения получали по методике [4—5] путем растворения перхлоратов в смеси гидразина со спиртом с последующим высаживанием комплексов в эфир. Кинетику термического разложения изучали неизотермическими термографическим и термогравиметрическим методами с помощью дифференциального микрокалориметра ДСМ-2М и дериватографа Q-1500 Д при скоростях нагрева от 1 до 32 град/мин. Обработку экспериментальных данных проводили по методикам [6, 7]. Для уменьшения саморазогрева образцов использовали метод «теплового разбавления» [6], в соответствии с которым навески 50—100 мг тонким слоем помещали в алюминиевые ампулы массой 2,5 г, предварительно обработанные гидразином для пассивации поверхности.

В таблице приведены некоторые свойства гидразинатов, особенность которых — отсутствие четко выраженной температуры плавления $T_{пл}$, что связано с частичным отщеплением гидразина при медленном нагревании и образованием промежуточных соединений [4]. По чувствительности к механическим воздействиям гидразинаты перхлоратов щелочных металлов приближаются к инициирующим ВВ (100 % взрывов, груз 2 кг, высота падения 25 см). При $\omega = 1 \div 15$ град/мин разложение гидразинатов протекает без воспламенения. Если $\omega = 20 \div 64$ град/мин, в отсутствие «теплового разбавления» гидразинаты самовоспламеняются в ряде случаев с выраженным звуковым эффектом. Добавки горючих органических веществ или порошков металлов всегда приводят к самовоспламенению уже при $\omega = 2,5 \div 5$ град/мин.

Дигидразинат перхлората лития. На термограммах разложения ДГПЛ (рис. 1) плавлению комплекса соответствует размытый экзотермический пик при $140 \div 175$ °С. Второй небольшой эндопик при $T = 210 \div 212$ °С, соответствующий началу отщепления части координационно связанного гидразина, переходит в экзотермический эффект, обусловленный окислением гидразина в жидкой фазе. Убыль массы начинается при $210 \div 220$ °С, а ускорение реакции со значительным саморазогревом наблюдается в зависимости от скорости нагрева при $230 \div 320$ °С (рис. 1). Максимум саморазогрева (рис. 2) соответствует $T = 250 \div 335$ °С.

ДГПЛ разлагается в две стадии. На первой идет отщепление и частично окисление гидразина в расплаве при температурах, ниже температуры начала разложения перхлората лития ($400 \div 450$ °С). Убыль

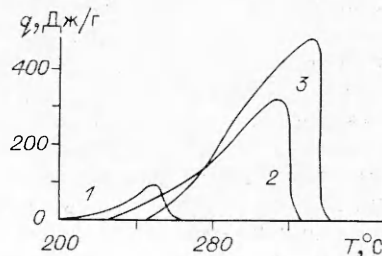
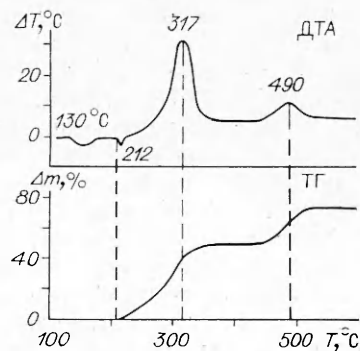


Рис. 2. Кривые тепловыделения разложения ДГПЛ при $\omega = 8$ (1), 16 (2) и 32 град/мин (3).

Рис. 1. Термограммы разложения гидразината перхлората лития; $\omega = 15$ град/мин.

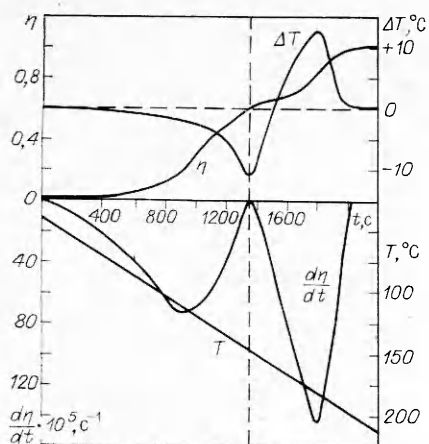


Рис. 3. Термограммы разложения МГПН.

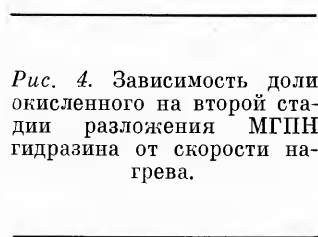


Рис. 4. Зависимость доли окисленного на второй стадии разложения МГПН гидразина от скорости нагрева.

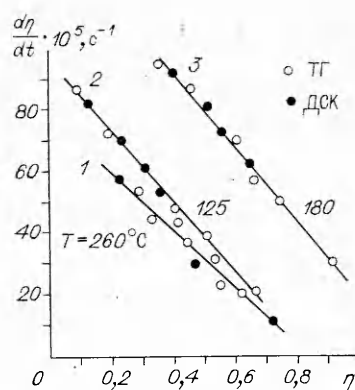
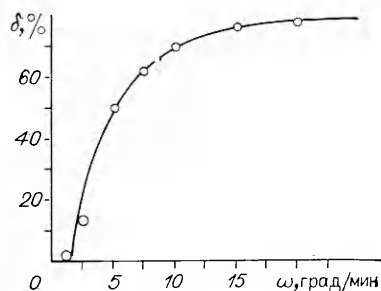


Рис. 5. Зависимость скорости реакции разложения гидразинатов от глубины превращения. 1 — ДГПН; 2 — МГПН, стадия I, 3 — стадия II.



массы на этой стадии составляет 45—50 %, а степень разложения перхлората лития 21,5—34,5 % (по кислороду). Основные продукты разложения — азот и вода. На второй стадии (см. рис. 1) разлагается непрореагировавший остаток перхлората лития.

Моногидразинат перхлората натрия. Термическое разложение МГПН протекает в три последовательные стадии. На первой ($T = 40 \div 65^{\circ}\text{C}$) начинается частичное отщепление части координационно связанного гидразина, сопровождающееся эндотермическим эффектом, которое прекращается при $135\text{—}175^{\circ}\text{C}$ вследствие плавления смеси МГПН и NaClO_4 и начала второй, экзотермической стадии жидкофазного окисления гидразина в расплаве (рис. 3). При $\omega = 1,25 \div 2,5$ град/мин на второй стадии окисляется 1—2 % гидразина, 98—99 % успевает отщепиться и испариться на первой стадии. С увеличением скорости нагрева до 20 град/мин доля окисленного гидразина возрастает до 75—77 % (рис. 4). На третьей стадии ($T = 430 \div 550^{\circ}\text{C}$) разлагается остаток непрореагировавшего перхлората натрия.

Кинетические параметры разложения гидразинатов. Для оценки свойств гидразинатов и анализа характеристик их самовоспламенения и горения наибольший интерес представляют начальные стадии термического разложения. Параметры завершающих стадий (разложение остатков перхлоратов) — первый порядок реакции, энергия активации ~ 260 кДж/моль — совпадают с описанными в литературе известными данными [9, 10].

Кинетические уравнения начальных стадий разложения определяли в безразмерном виде

$$d\eta/dt = f(\eta)k_0 \exp(-E/RT),$$

где η — глубина превращения; $f(\eta)$ — кинетическая функция; k_0 и E — аррениусовские параметры. Обработка результатов по методикам [6, 7]

показала, что изотермы первой стадии разложения ДГПЛ, а также первой и второй стадий разложения МГПН хорошо спрямляются в координатах $d\eta/dt$, η , что свидетельствует о первом порядке протекающих реакций (рис. 5). По углу наклона прямых в координатах $\ln(d\eta/dt)$, $1/T$ при $\eta = \text{const}$ определены значения энергий активации этих стадий и рассчитаны k_0 . Результаты определения кинетических параметров ($f(\eta) = 1 - \eta$) по данным термогравиметрических экспериментов приведены в таблице. Термографические эксперименты на калориметре ДСМ-2М также дали близкие значения кинетических параметров, однако при $\omega > 8$ град/мин наблюдается занижение скорости разложения, связанное, очевидно, с частичной потерей газообразных продуктов из реакционной ампулы и с соответствующими теплопотерями.

Кинетические параметры стадии I разложения ДГПЛ (см. таблицу) практически совпадают с параметрами окисления в жидкой фазе иона аммония и аммиака перхлорат-ионом ($k_0 = 10^6$, $E = 92,1$ кДж/моль [11]). Действительно, аммиак есть продукт неполного разложения гидразина [2, 3], а ионы аммония могут образовываться в результате промежуточных реакций гидразина с продуктами разложения и гидролиза ДГПЛ.

Энергия активации стадии I разложения МГПН ($E = 43,6$ кДж/моль) совпадает с теплотой испарения гидразина [2, 3], что вместе с эндотермическим характером процесса указывает на то, что отщепление гидразина лимитируется только скоростью его испарения (удаления из зоны реакции). Величина E для стадии II разложения МГПН близка к энергии активации низкотемпературного разложения перхлората натрия (117 кДж/моль [12]), и процесс окисления гидразина в расплаве определяется, вероятно, скоростью низкотемпературного разложения перхлората натрия.

Таким образом, полученные результаты показывают значительную роль жидкофазных реакций окисления гидразина в расплаве в условиях быстрого динамического нагрева. С увеличением скорости нагрева доля окисленного гидразина и скорость тепловыделения возрастают, что приводит к самовоспламенению гидразинатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шумахер И. Перхлораты. Свойства, производство и применение.— М.: Госхимиздат, 1963.
2. Греков А. П., Веселов В. Я. Физическая химия гидразина.— Киев: Наук. думка, 1979.
3. Большаков Г. Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива.— Л.: Химия, 1983.
4. Росоловский В. Я., Воронина З. Г. // ЖНХ.— 1968.— 13, № 12.— С. 3202—3204.
5. Патент США № 3146062, 1964.
6. Барзыкин В. В. // Тепломассообмен в процессах горения/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка: ОИХФ, 1980.
7. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Штейнберг А. С. и др. Методологические основы изучения кинетики химических реакций в условиях программированного нагрева/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1977.
8. Кривцов Н. В., Росоловский В. Я., Воронина З. Г. // ЖНХ.— 1969.— 14, вып. 4.— С. 1121—1122.
9. Markowitz M. M., Boryta D. A. // J. Phys. Chem.— 1960.— 64, N 11.— P. 1711—1714.
10. Solymosi F., Braun G. // Acta chimica. Acad. Scientiarum Hungaricae.— 1967.— 52, N 1.— P. 1—6.
11. Коробан В. А., Гук В. П., Светов Б. С. // Вопросы теории конденсированных взрывчатых систем/Науч. тр. МХТИ.— 1980.— Вып. 112.— С. 63—66.
12. Cabane J., Benard J. // Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences.— 1960.— 250, N 2.

г. Томск

Поступила в редакцию 17/IV 1990