

Отсюда можно заключить, что определяющее влияние на температуру горения оказывает не отношение теплоты образования к теплоемкости окисла, а скорость горения. Рост последней уменьшает отвод тепла от горящих частиц и повышает их температуру.

На рис. 2 изображены также зависимости нижнего концентрационного предела воспламенения [4] от состава сплава, который, как известно, тем ниже, чем выше химическая активность сплава, и может служить мерой этой активности. Сопоставление кривых на рис. 2 показывает, что повышение температуры, а значит и скорости горения связано с понижением предела воспламенения, т. е. с повышением химической активности сплава. Осциллограммы и кинограммы горения также показывают, что процесс горения высокоактивных сплавов, развивающих более высокие температуры, протекает быстрее.

После этого становится понятным расхождение значений температуры горения и предела воспламенения чистого Ti на рис. 2, *a, в*. В первом случае условия измельчения и хранения порошка привели к большей пассивации окисной пленкой, чем во втором.

Указанная связь между температурой горения и химической активностью сплава нарушается для тугоплавких ($2200-2250^\circ C$) силицидов, образующихся в сплавах $Zr-Si$ с содержанием от 14 до 21% (массовых) [5]. Температура горения аэрозолей этих сплавов повышается, несмотря на понижение активности, обнаруживаемое по повышению предела воспламенения. Такое отклонение объясняется тем, что горение Zr происходит на поверхности жидкой металлической фазы [6], поэтому резкое повышение температуры плавления приводит к повышению температуры горения даже при снижении химической активности сплава.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

Температура горения аэрозолей сплавов $Zr-Ti$, $Zr-Si$, $Ni-Al$, $Ni-Ti$ не зависит от концентрации аэрозоля в области малых концентраций и определяется не столько отношением теплоты образования к теплоемкости окислов, сколько химической активностью порошков, зависящей от состава сплава и других характеристик порошка.

Для тугоплавких силицидов циркония повышение температуры плавления приводит к повышению температуры горения, несмотря на понижение химической активности.

Результаты экспериментов находят объяснение при предположении поверхностного механизма горения.

*Поступила в редакцию
12/VIII 1968*

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Мануев. Изв. вузов, Черная металлургия, 1962, 9.
2. А. К. Кадышев и ч. Измерение температуры пламени. М., Металлургиздат, 1961.
3. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. М., «Химия», 1965.
4. В. Г. Иоффе. ФГВ, 1966, 2, 1.
5. Металлургия циркония. Пер. с англ. Под ред. Г. А. Меерсона и Ю. В. Гагаринского. ИЛ, 1959.
6. В. Г. Иоффе. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1964, 3, 6.

УДК 662.215.1

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ ИНГИБИТОРОВ НА ГОРЕНИЕ АММИАЧНО-СЕЛИТРИАНЫХ СМЕСЕЙ

*А. П. Глазкова, О. К. Андреев
(Москва)*

Замедлить химические реакции, протекающие при горении аммиачной селитры и ее смесей, можно двумя путями [1]. Один из них заключается в том, что добавление веществ, легко распадающихся при горении с выделением аммиака, будет приводить к смещению реакции диссоциации нитрата аммония влево и к снижению, таким образом, скорости горения; второй — вещества с восстановительными свойствами, добавленные к нитрату аммония, связывая азотную кислоту или окислы азота, образующиеся в результате распада последней, будут тормозить дальнейшее окисление аммиака, что так же может приводить к уменьшению скорости горения.

Замедление горения аммиаком может быть наглядно продемонстрировано следующими опытами. Ион аммония в солях соответствующей кислоты заменяли на ионы соответствующих металлов и, добавляя эти соли в том же количестве, что и аммонийные к амматолу, определяли скорость горения в широком диапазоне давлений.

Опыты были проведены со смесью, содержащей 80% аммиачной селитры и 20% тротила (амматол 80/20), изучаемые добавки¹ в количестве 10% вводились в состав сверх 100% (рис. 1).

Амматол 80/20 приобретает способность к горению в условиях описываемых опытов (плексигласовые трубки внутренним диаметром 7 мм, плотность близкая к теоретической) при 145 ат, и горит по закону: $u_m = -0,58 + 0,00554 p$ [2].

Добавление к амматолу оксалата аммония приводит как к уменьшению способности его к горению (смесь начинает устойчиво гореть лишь при давлениях выше 350 ат), так и к уменьшению скорости горения (см. рис. 1, 4) приблизительно вдвое во всем изученном диапазоне давлений.

Замена иона аммония на ион железа (см. рис. 1, 3) на скорости горения практически не отразилась, в то время как соли натрия и калия оказывают значительное каталитическое влияние на горение указанной смеси. В присутствии этих солей амматол начинает гореть при давлении ~ 50 ат, а скорость его горения вдвое превышает скорость горения чистой смеси. Зависимость скорости горения от давления $u(p)$ в присутствии этих солей аналогична, за исключением диапазона давлений 200—400 ат, в котором амматол с оксалатом калия горит несколько быстрее, чем с оксалатом натрия, интересно при этом заметить, что в интервале 250—450 ат на кривой $u(p)$ для этой смеси наблюдается плато.

Результаты опытов по влиянию солей фтористоводородной кислоты на горение амматолы представлены на рис. 2.

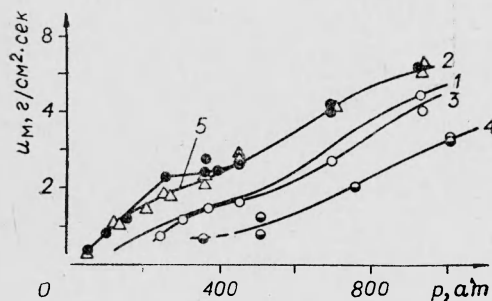


Рис. 1. Влияние солей щавелевой кислоты на скорость горения амматолы 80/20.
1 — без добавок [2]; 2 — $K_2C_2O_4$; 3 — FeC_2O_4 ; 4 — $(NH_4)_2C_2O_4$ [1]; 5 — $Na_2C_2O_4$.

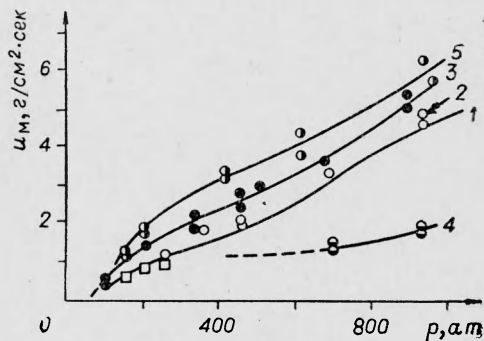


Рис. 2. Влияние на скорость горения амматолы 80/20 солей фтористоводородной кислоты.
1 — без добавок; 2 — LiF (квадратами обозначены опыты Кондрикова, проведенные с LiF в стеклянных трубках); 3 — NaF; 4 — NH_4F ; 5 — KF.

Известно [3], что фториды щелочных металлов, так же как и хлориды, являются эффективными ингибиторами цепных реакций воспламенения метана. Делались попытки заменить известную антигризунную добавку — хлорид натрия — в составе предохранительных ВВ на фторид натрия [4].

Как видно из рис. 2, ингибирующее действие оказывает на горение амматолы 80/20 лишь фторид аммония. Следует подчеркнуть, что фторид аммония — наиболее эффективный ингибитор² горения амматолы 80/20, в его присутствии амматол приобретает способность к горению лишь при давлениях 700 ат. Известный ингибитор горения смесевых топлив — фторид лития [5] — не влияет ни на способность к горению, ни на

¹ Все компоненты смеси были ч. д. а., высушивались перед опытом до постоянного веса и имели размер частиц < 100 м. Методика проведения опытов описана в работе [2].

² Добавки, вызывающие замедление горения амматолы 80/20 не являются ингибиторами в буквальном значении этого слова, с одной стороны, потому что они вводятся в значительных (до 10%) количествах, с другой — в некоторых случаях они принимают участие в реакциях, имеющих место при горении (оксалат аммония, восстановители), и правильнее было бы назвать их замедлителями. Мы употребляем здесь термин ингибиторы, как более общепринятый.

скорость горения амматол 80/20. Напротив, соли натрия и калия (см. рис. 2) оказывают, как и соли щавелевой кислоты, каталитическое действие на горение. Фторид калия¹, как это следует из результатов опытов,— более эффективный катализатор горения, чем фторид натрия. Нижний предел горения амматол с фторидом натрия 100 ат, в то время как чистый амматол и его смесь с фторидом калия начинают гореть при 150 ат.

Ускорение горения в присутствии KF происходит примерно вдвое; в присутствии NaF — в 1,5 раза. (Количество добавок, как отмечалось выше, составляло 10%).

Влияние солей аммония и натрия угольной кислоты на горение амматол показано на рис. 3. В присутствии углекислого аммония амматол начинает гореть при давлении 260 ат, причем скорость горения вначале не зависит от давления (до 400 ат), а затем растет с давлением, оставаясь до 1000 ат меньше скорости горения чистого амматол. При добавлении углекислого натрия начало горения амматол наступает при 50 ат и происходит по линейному закону до 1000 ат ($u_M = 0,15 + 0,0055 p$). Во всем изученном интервале давлений скорость горения амматол с Na_2CO_3 примерно в 1,4 раза больше, чем амматол без добавок.

На рис. 4 представлены данные по влиянию на горение амматол восстановителей, в качестве которых были выбраны дифениламин и уретан — этиловый эфир карбаминной кислоты². Дифениламин был изучен в качестве 5% (на графике точки для 5% обозначены квадратами) и 10%.

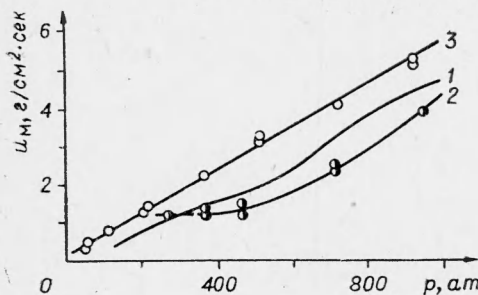


Рис. 3. Влияние на скорость горения амматол 80/20 (1), углекислого аммония (2) и углекислого натрия (3).

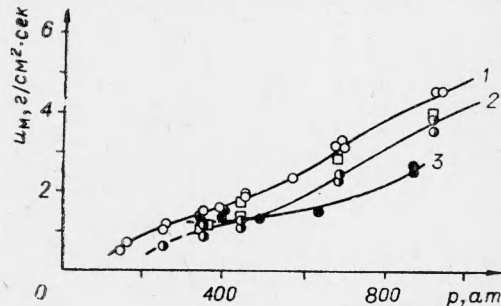


Рис. 4. Влияние на скорость горения амматол 80/20 (1) дифениламина (2) и уретана (3).

Амматол начинает гореть при давлении порядка 250 ат и со скоростью приблизительно в 1,5 раза меньшей, чем чистая смесь, причем скорость горения практически одинакова при добавлении 5 или 10% дифениламина.

Уретан более энергичный ингибитор, чем дифенил, в его присутствии амматол приобретает способность к горению при давлении около 350 ат и горит сначала почти с той же скоростью, что и чистый амматол, однако если для амматол при увеличении давления до 500 ат скорость горения растет, то в присутствии уретана она остается до указанного давления постоянной, после чего начинает медленно расти, оставаясь минимальной по сравнению с чистым амматолом и со смесью с дифениламином. По своему ингибирующему действию уретан лишь немного уступает фтористому аммонiu.

Обсуждение результатов

Таким образом, из полученных результатов видно, что лишь аммонийные соли и восстановители замедляют горение амматол 80/20. Наибольшее ингибирующее действие на горение оказывает фтористый аммоний, за ним следуют оксалат аммония и уретан, углекислый аммоний и дифениламин практически равнозначны.

¹ Следует отметить, что фторид калия взаимодействует с амматолом уже при комнатной температуре, смесь становится влажной на вид, приобретает запах аммиака и при прессовании частично выдавливается из трубки. Однако через некоторое время смесь снова приобретает сыпучесть и нормально прессуется. Скорости горения, определенные для двух партий, изготовленных с интервалом в 2 месяца, не отличались друг от друга.

² Аналогично фтористому калию уретан взаимодействует с амматолом при комнатной температуре.

Количество добавок, которые ускоряют горение амматола, значительно больше. Так, помимо изученных в настоящей работе, горение амматола в манометрической бомбе ускоряли [6]: хлориды бария, калия, лития, хромат и бихромат калия, бихромат аммония, углекислый кальций, нитрат и перхлорат калия и графит.

Сравнение каталитического действия солей различных кислот было сделано выше. Сопоставим теперь влияние на горение амматола изученных солей калия (рис. 5) и натрия (рис. 6).

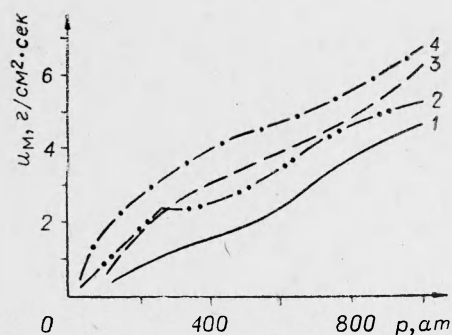


Рис. 5. Влияние солей калия на зависимость скорости горения амматола 80/20 от давления. 1 — без добавок; 2 — $K_2C_2O_4$; 3 — KF ; 4 — $K_2Cr_2O_7$.

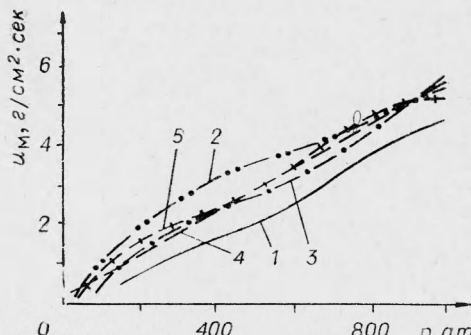


Рис. 6. Влияние солей натрия на зависимость скорости горения амматола 80/20 от давления. 1 — без добавок; 2 — $NaCl$; 3 — NaF ; 4 — Na_2CO_3 ; 5 — $Na_2C_2O_4$.

Как видно из рис. 5, наиболее эффективным катализатором горения является бихромат калия [7], за ним следует фтористый калий и, наконец, оксалат калия. Следует отметить, что в интервале давлений 150—300 ат действие этих катализаторов равнозначно. Влияние солей натрия на горение амматола видно из рис. 6. Хлорид натрия наиболее эффективен, натрий углекислый, шавелевокислый и фтористый в области давлений до ~ 600 ат ускоряют горение амматола практически в равной степени, наблюдается лишь небольшая разница между оксалатом натрия и натрием углекислым при давлениях до 400 ат и выше 600, а также меньшая эффективность фторида натрия при давлениях 500—800 ат.

Интересно отметить, что при давлениях выше 700 ат катализирующее действие всех солей натрия становится практически одинаковым.

Замедление горения в присутствии добавок могло бы быть связано не только и не столько с их химическим влиянием на горение, а главным образом с поглощением ими тепла, выделяющегося при горении (табл. 1).

Таблица 1

Термохимические характеристики добавок

Соединение	$t_{пл}, ^\circ C$	Теплота образования, ккал/моль	Соединение	$t_{пл}, ^\circ C$	Теплота образования, ккал/моль
$(NH_4)_2CO_4$	Разлагается	+267,2	NaF	880	+134,5
$K_2C_2O_4$	"	+320,8	LiF	870	+145,6
$Na_2C_2O_4$	"	+314,7	$(NH_4)_2CO_3$	Разлагается	
FeC_2O_4	160 с разложением	—	Na_2CO_3	851	+271,6
NH_4F	Возгоняется	+111	Дифениламин		
KF	992	+136	$(C_6H_5)_2NH$	52,9	-28,2
			Уретан	50	—
			$\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ CO \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$		

Из таблицы видно, что на полное разложение оксалатов аммония, калия и натрия необходимо затратить соответственно 267,2; 320,8 и 314,7 ккал/моль. Однако оксалат аммония, как уже отмечалось, вдвое замедляет скорость горения, а оксалаты натрия и калия вдвое ее увеличивают. При разложении дифениламина во время горения

тепло, напротив, будет выделяться. Однако несмотря на то, что при распаде дифениламина, например, выделяется 28,2 ккал/моль, горение амматола 80/20 в его присутствии резко замедляется. Таким образом, эти примеры достаточно убедительно свидетельствуют о том, что тепловые характеристики изученных добавок не оказывают влияния на процесс горения.

Наконец, можно было полагать, что замедляющее действие солей аммония связано с их способностью легко распадаться с образованием газов, которые могут вспенивать реакционный слой конденсированной фазы и снижать температуру поверхности, а следовательно, согласно теории, и скорость горения.

Однако скорость горения не обязательно следует за изменением температуры поверхности, как было показано ранее [8], температура поверхности перхлората аммония, например, в интервале 50—150 ат падает, в то время как скорость горения, напротив, растет.

Проверить сказанное выше предположение можно было бы, добавив к амматолу 80/20 вещество, легко распадающееся на газы, не содержащее аммиак. В этом случае замедление горения свидетельствовало бы в пользу этого предположения. В качестве такого вещества был выбран полиформальдегид. Результаты опытов, приведенные в табл. 2, показывают, что скорость горения амматола 80/20 при добавлении к нему 10% полиформальдегида в интервале давлений 200—500 ат возрастает примерно на 20%, а при давлениях выше 500 ат остается постоянной, она меньше скорости горения чистого амматола и при давлении 700 ат, например, равна скорости горения амматола 80/20 с 10% углекислого аммония.

Таблица 2
Значения массовой скорости горения (г/см²·сек)
амматола

Состав	Давление, ат				
	200	250	400	500	700
Амматол 80/20	0,80	1,07	1,07	2,08	3,20
Амматол 80/20+10% полиформальдегида	1,10	1,30	2,00	2,30	2,50

Отсутствие замедляющего действия при добавлении полиформальдегида (в значительном диапазоне давлений) также свидетельствует о том, что решающую роль в замедлении горения играет не образование газов при распаде добавки в процессе горения, а наличие в зоне реакции аммиака.

Таким образом, изучено влияние различных солей щавелевой, фтористоводородной и угольной кислот на горение амматола 80/20 и показано, что аммонийные соли замедляют горение амматола, в то время как соли натрия и калия ускоряют его.

Добавление к амматолу 80/20 дифениламина и уретана приводит к уменьшению скорости горения, что связано с их восстановительными свойствами.

Экспериментальные результаты подтверждают высказанную ранее гипотезу о механизме влияния ингибиторов на горение аммиачно-селитряных смесей.

Авторы выражают искреннюю благодарность доктору технических наук В. К. Боболеву за обсуждение и помощь в работе.

Поступила в редакцию
29/VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Глазкова, П. П. Попова. Докл. АН СССР, 1967, 177, 6.
2. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
3. W. P. Jorriessen. Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, Chimique et mecanisme des Reactions d'Inflammation et Combustion en phase gaseuse. Paris, 1948.
4. Н. С. Бахаревич, В. С. Васильева и др. Сб. «Взрывное дело», № 60/17. «Недра», 1966.
5. M. D. Horton, D. W. Rice. Combustion and Flame, 1964, 8, 1.
6. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Сб. «Теория взрывчатых веществ». «Высшая школа», 1967.
7. А. Р. Глазкова. Explosifs, 1967, 1, 5.
8. В. К. Боболев, А. П. Глазкова и др. Докл. АН СССР, 1963, 151, 604.