

**ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ  
ПРОЦЕССОВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАСПАДЕ  
ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ**

*О. П. Коробейников, В. В. Болдырев, Ю. Я. Карпенко*  
(Новосибирск)

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию кинетики термического разложения перхлората аммония, в настоящее время не существует единого мнения по механизму реакции разложения. Известно, что реакция разложения является сложной и состоит из первичного акта распада и следующих за ним вторичных газовых реакций. Возможны три механизма первичного акта распада перхлората аммония, согласно которым лимитирующими стадиями являются: а) переход электрона от аниона к катиону, б) протона, в) разрыв Cl—O связи [1—3]. В настоящее время не ясно, какому из этих механизмов отдать предпочтение. Целый ряд экспериментальных факторов — влияние давления газа [2], удельной поверхности окисных катализаторов [4] на скорость разложения — свидетельствует о существенном влиянии газофазных реакций на суммарную скорость разложения. Для понимания механизма разложения перхлората аммония и процессов горения твердых топлив на его основе являются важными задачами: отделение первичных процессов от вторичных и исследование этих процессов в условиях высоких температур, близких к температурам на поверхности горящего перхлората аммония, когда скорости реакций велики.

При исследовании кинетики разложения перхлората аммония весовым или объемным методом [1—3] первая из этих задач не может быть решена, если давление газов в реакционном сосуде превышает  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  мм рт. ст. (тогда газофазными реакциями пренебречь нельзя), вторая — если применяется инерционная методика нагрева образца и измерения степени его превращения. В работе [5] сделана попытка изучить состав первичных продуктов разложения перхлората аммония при 125–200°С в условиях глубокого вакуума, когда образец помещался вблизи ионного источника масс-спектрометра. Однако благодаря применению в этих опытах больших навесок перхлората аммония давление газообразных продуктов распада в порах образца было, видимо, на много порядков выше их давления в ионном источнике, и в порах образца имели место газовые реакции. Кроме того, эти опыты, являясь качественными, не дают никакой информации о скоростях реакций.

Для изучения кинетики образования первичных продуктов термического разложения перхлората аммония при высоких температурах, где скорости реакции велики, был применен время-пролетный масс-

спектрометр МСХ-3 [6]. В работе [7] этот масс-спектрометр использовался для изучения процессов десорбции газов с металлических нитей методом вспышки. Для изучения кинетики быстропротекающих процессов при изотермическом распаде твердых веществ с помощью импульсного масс-спектрометра этот метод необходимо было усовершенствовать в отношении способов нагрева образца и измерения его температуры, которые обсуждаются ниже.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Были проведены две серии опытов. В качестве безынерционных нагревателей использовались вольфрамовая нить и титановая лента с различными способами измерения температуры.

**Вольфрамовая нить.** В первой серии опытов перхлорат аммония наносился на вольфрамовую нить диаметром 0,04 мм путем испарения капли слабого спиртового раствора перхлората аммония. Нагрев нити осуществлялся с помощью электрического тока (рис. 1). Быстрый на-

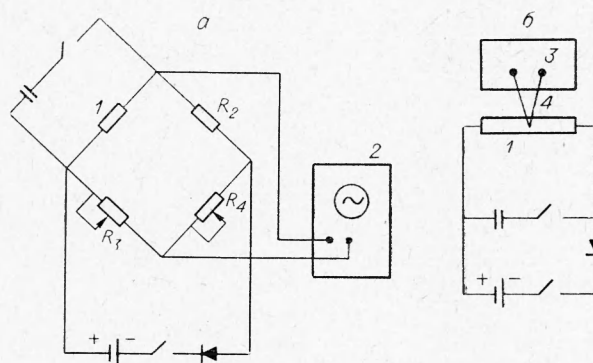


Рис. 1. Схема импульсного нагрева с измерением температуры: а) по изменению сопротивления, б) термопарой. 1 — нагреваемый элемент; 2 — электронный осциллограф; 3 — шлейфовый осциллограф; 4 — термопара.

грев нити осуществлялся с помощью разряда конденсатора через нить, одновременно по нити пропускался постоянный электрический ток. Путем подбора напряжения на конденсаторе и величины стационарного тока можно было добиться с достаточно большой точностью постоянства температуры нити во времени. Последняя измерялась по разбалансу моста, одним из плеч которого служила сама нить. Напряжение разбаланса моста регистрировалось импульсным электронным осциллографом. Выход температуры нити на стационарный режим происходил за несколько сотых долей секунды. При использовании в качестве нагревателя нити необходимо ее параметры (длину и диаметр) выбирать таким образом, чтобы средняя температура нити мало отличалась от температуры в середине нити, куда помещается образец. Для этого необходимо взять длинную и тонкую нить. Кроме того, необходимо, чтобы теплоемкость навески была значительно меньше теплоемкости того участка нити, на котором находится образец, чтобы температура нити и навески не сильно менялась при протекании экзотермической или эндотермической реакции. Для этого необходимо делать нить толстой, а навески малыми. Применение малых навесок толщи-

ной до 0,01 мм должно обеспечить быстрый прогрев навесок (быстрее  $10^{-2}$  сек) и быстрый теплоотвод от них (для экзотермических реакций).

**Титановая лента.** Описанные выше требования одновременно трудно выполнить. Поэтому для проверки была проведена другая серия опытов с непосредственным измерением температуры навески. В этих опытах в качестве нагревателя использовалась титановая лента длиной 50, толщиной 0,1 и шириной 1,4 мм, в середине которой с одной стороны приваривалась с помощью контактной сварки медь-константановая термопара диаметром 0,05 мм. Капля спиртового раствора перхлората аммония наносилась с другой стороны ленты в ее середине, так что термопара измеряла температуру подложки в месте расположения навески. Нагрев осуществлялся аналогично описанному выше, э. д. с. термопары записывалась на шлейфовом осциллографе.

Наблюдения под микроскопом показали, что при испарении капли перхлората аммония на титановой подложке образуются кристаллы

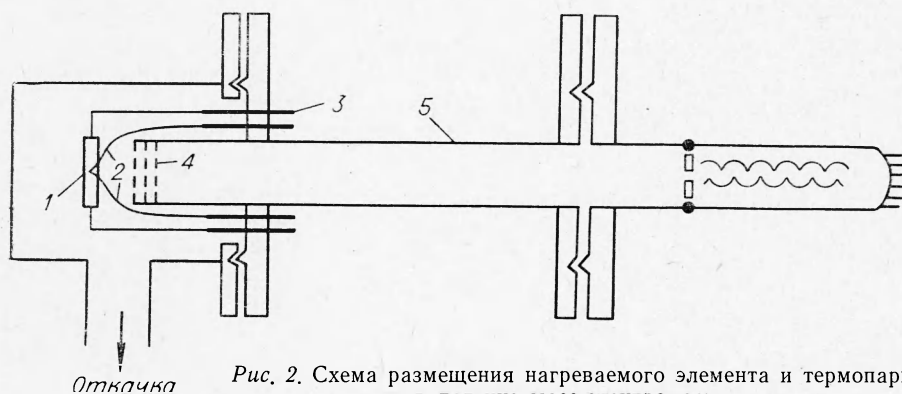


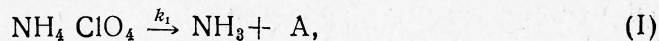
Рис. 2. Схема размещения нагреваемого элемента и термопары в датчике масс-спектрометра.  
1 — нагреваемый элемент; 2 — термопара; 3 — электрические вводы; 4 — ионный источник; 5 — труба дрейфа вторичного электронного умножения.

размером 0,01 мм, общим весом  $10^{-7} - 10^{-6}$  г, которые прочно удерживаются подложкой.

Датчик масс-спектрометра откачивался двумя последовательно включенными диффузионными насосами с азотной ловушкой. Давление остаточных газов  $2 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. Схема размещения нагреваемого элемента (вольфрамовой нити или титановой ленты) в датчике масс-спектрометра приводится на рис. 2. Масс-спектр фотографировался с экрана осциллографа киноаппаратом «Конвас».

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

При давлениях в ионном источнике  $10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. в продуктах распада при 260—500° С обнаружен аммиак. В значительно меньшем количестве присутствует вода и практически отсутствуют кислород, азот и его окислы. Хлористые соединения не были обнаружены. Таким образом, можно полагать, что во всем исследованном интервале температур одним из первичных продуктов разложения является аммиак (а не азот и его окислы) и уравнение реакции имеет вид



где  $A$  — хлорная кислота или продукты ее распада, среди которых отсутствует молекулярный кислород.

На рис. 3, 1 представлена зависимость давления аммиака от времени реакции при температуре  $310^\circ\text{C}$ . Поскольку реакция происходила при непрерывной откачке ионного источника (откачка в условиях молекулярного потока), скорость реакции находилась из соотношения [7]

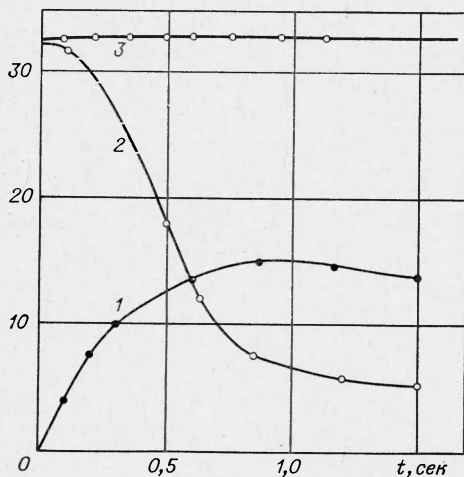


Рис. 3. Зависимость от времени интенсивности массы 16 (1) в относительных единицах, скорости реакции (2), температуры образца (3).

$$\frac{d\alpha}{dt} = B_1 \left( \frac{dp}{dt} + kp \right), \quad (1)$$

где  $p$  — давление аммиака, пропорциональное интенсивности массы 16 или 17;  $k$  — находящаяся экспериментально константа скорости откачки;  $\alpha$  — степень разложения перхлората аммония;  $B_1$  — константа пропорциональности, определяемая интегрированием соотношения (1) по времени.

Как видно из рис. 3, 2, скорость реакции монотонно уменьшается по мере течения реакции. На рис. 4 представлена построенная по данным рис. 3 зависимость

скорости разложения  $da/dt$  от  $\alpha$ , которая при малых  $\alpha$  (до  $\alpha=0,3$ ) хорошо описывается уравнением

$$k_1 = da/dt = k_0(1 - B\alpha), \quad (2)$$

где  $k_1$  и  $B$  — константы.

На рис. 5 в аррениусовских координатах представлена температурная зависимость константы  $k_0$  (максимальной скорости реакции). Из этого рисунка видно, что данные первой серии опытов несколько занижены. Это, видимо, связано с тем, что не учитывалось отличие измеряемой средней температуры от максимальной, при которой происходила реакция. Энергия активации, определенная методом наименьших квадратов в диапазоне температур  $260-340^\circ\text{C}$  (для второй серии опытов), равна  $24,0 \pm 0,6$  ккал/моль, а зависимость константы  $k_0$  от температуры имеет вид

$$k_0 = 10^{9,09} \cdot e^{-\frac{24000}{RT}}, \quad 1/\text{сек}. \quad (3)$$

Определенная в настоящей работе энергия активации больше получен-

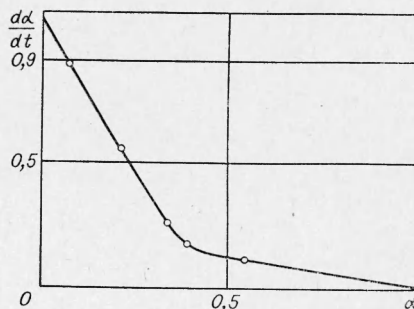
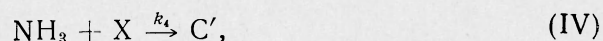
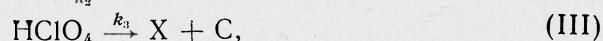
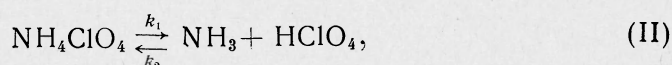


Рис. 4. Зависимость скорости реакции  $da/dt$  от степени превращения  $\alpha$  (по данным рис. 3).

ной в работе [2] (21,5 ккал/моль) и меньше более поздних данных Джейкобса и Рассел-Джонса [8] (30,0 ккал/моль), вычисленных по скорости сублимации в вакууме в низкотемпературной области.

По мере увеличения давления продуктов распада до  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  мм рт. ст. давление аммиака вначале растет, а затем падает. Вместе с тем, начиная с некоторого давления первичных продуктов распада, происходит образование  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$  в результате вторичных газовых реакций. По-видимому, разложение перхлората аммония в наиболее общем виде в первом приближении может быть описано следующей схемой реакций:



где X — промежуточный продукт распада  $HClO_4$ , окисляющий аммиак; C, C' — промежуточные и конечные продукты распада;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  — константы скоростей ( $k_1$  зависит от степени разложения  $\alpha$ ). Промежуточными продуктами распада хлорной кислоты, согласно [9], являются  $OH$  и  $ClO_3$ , а согласно [3] — атомный кислород, хлор и окислы хлора. Хотя в этой схеме отражены не все реакции, протекающие в газовой фазе (в частности, не отражены окисление закиси азота до окиси, сложный характер распада  $HClO_4$ , возможность окисления аммиака окислами азота), однако в первом приближении она дает верное представление о процессе разложения перхлората аммония и в дальнейшем может уточняться.

Описывающая эту схему система кинетических уравнений имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d(NH_3)}{dt} &= k_1 - k_2(NH_3)(HClO_4) - k_4(NH_3)(X), \\ \frac{d(HClO_4)}{dt} &= k_1 - k_2(NH_3)(HClO_4) - k_3(HClO_4), \\ \frac{d(X)}{dt} &= k_3(HClO_4) - k_4(X)(NH_3), \\ \frac{d[NH_4ClO_4]}{dt} &= -k_1 + k_2(NH_3)(HClO_4). \end{aligned} \right\} (4)$$

Здесь круглые скобки означают концентрации соответствующих веществ в газовой фазе, квадратной скобкой обозначено количество перхлората аммония. Из этой схемы видно, что суммарная скорость процесса в общем случае должна зависеть от всех констант  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  и от давления. В рамках предлагаемой схемы становятся понятными ранее найденные экспериментальные факторы [1–3]: различные энергии активации в разных температурных областях, различное влияние дав-

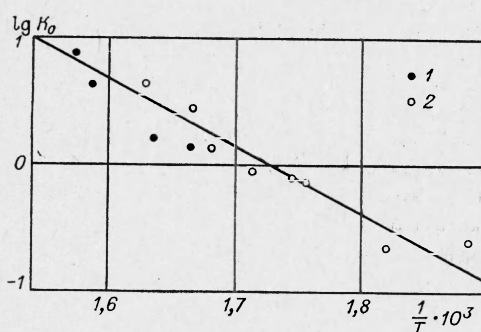


Рис. 5. Температурная зависимость  $k_0$  в аррениусовых координатах. 1 — опыты с вольфрамовой нитью; 2 — опыты с титановой лентой.

ления инертного газа на скорость суммарного процесса разложения и др.

Поскольку для последовательных реакций, имеющих различные энергии активации, с ростом температуры эффективная энергия активации должна уменьшаться, а не увеличиваться, как в случае перхлората аммония (от 30 до 39 ккал/моль и выше), то предлагаемая в работе [10] интерпретация распада перхлората аммония является противоречивой. Кроме того, из предложенной в настоящей работе кинетической схемы распада перхлората аммония видно, что в общем случае нельзя считать, как это делают авторы работы [10], что эффективная энергия активации является энергией активации лимитирующей стадии распада. Это следует из того, что для распада перхлората аммония, описываемого системой реакций (II) — (IV), среди которых есть обратимые — (II), в общем случае не имеет смысла говорить о лимитирующей стадии.

Таким образом, в результате проведенных исследований подтвержден протонный механизм первичного акта распада и измерена скорость распада в высокотемпературной области. Полученные в данной работе результаты могут оказаться полезными для расчета скоростей горения твердых топлив на основе перхлората аммония, а примененный метод — при изучении других быстрых реакций термического распада твердых веществ, что представляет большой интерес для теории горения этих веществ.

В заключение авторы выражают благодарность В. Н. Панькову, принимавшему участие в некоторых экспериментах.

*Поступила в редакцию  
3/VIII 1967*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. L. Bircumshaw, B. H. Newman. Proc. Roy. Soc., 1955, A227, 228; 1954, A227, 115.
2. L. L. Bircumshaw, T. R. Phillips. J. Chem. Soc., 1957, 12, 4741.
3. A. K. Galwey, P. W. M. Jacobs. J. Chem. Soc., 1959, 2, 837.
4. А. В. Болдырева, Б. Н. Безруков, В. В. Болдырев. Кинетика и катализ, 1967, 8, 2, 689.
5. G. A. Heath, J. R. Majer. Trans. Far. Soc., 1964, 60, 1783.
6. В. В. Болдырев, О. П. Коробейничев, В. Н. Паньков. Кинетика и катализ, 1968, 1, 108.
7. В. Н. Агеев, Н. И. Ионов, Ю. К. Устинов. ЖТФ, 1964, 34, 546.
8. P. W. M. Jacobs, A. Russell-Jones. AIAA J., 1967, 5, 829.
9. J. Levy. J. Phys. Chem., 1962, 66, 1092.
10. P. W. M. Jacobs, A. Russell-Jones. Eleventh Symposium on Combustion, Pittsburgh, 1966.