

значениях  $a_i$  при  $T < T^*$  в системе присутствуют конденсированные  $Al_2O_3$  и  $C$ , а при  $T > T^*$  —  $Al_2O_3$  и  $Al$ .

В заключение отметим, что в случае, когда число возможных конденсированных соединений превышает число химических элементов в системе,  $p$ — $T$ -диаграмма может иметь при фиксированном  $p$  несколько особых точек, соответствующих различным кривым  $p=p(T)$ . Для их анализа необходимо рассмотреть всевозможные сочетания конденсированных соединений, число которых в каждом сочетании равно числу химических элементов системы.

Поступила в редакцию  
25/VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Под ред. В. П. Глушко. Т. III. М., 1973.
2. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. М., «Химия», 1975.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II. М., Изд-во АН СССР, 1962.

### МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА ГИДРОКСИЛАММОНИЯ

*В. А. Бокый, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис,  
З. И. Григорович, В. Я. Росоловский*

(Черноголовка)

Перхлорат гидроксиламмония (ПГА) — аналог перхлората аммония (ПХА), закономерности и механизм последнего изучены достаточно подробно и являются типичными для класса аммониевых и гидратониевых солей [1, 2]. Поэтому представляет интерес выяснение вопроса, в какой мере для ПГА реализуются основные закономерности горения рассматриваемых окислителей и какие специфические особенности могут наблюдаться в связи с другими физико-химическими характеристиками вещества.

#### Методика эксперимента

Перхлорат гидроксиламмония получался из сульфата гидроксиламмония и перхлората бария в водной среде [3]. После перекристаллизации из этилового спирта получен ПГА чистоты 99,8% (примесь сульфата). Монокомплекс перхлората гидроксиламмония с гидроксиламином (ПГА+ГА) готовился по методике [4]. К 3%-ному раствору ПГА в диэтиловом эфире добавлялось эквимольное количество 10%-ного раствора гидроксилamina в этаноле. Остаток отфильтровывался на воздухе и высушивался.

Для приготовления образцов с дозированным содержанием хлорной кислоты ПГА растворялся в концентрированной  $HClO_4$  при  $50^\circ C$  и кристаллизовался при  $0^\circ C$ . Затем сырец вакуумировался при  $50 \div 70^\circ C$ . По ходу сушки содержание  $HClO_4$  в образцах контролировалось аналитически по измерению рН. Количественно находилась остаточная  $HClO_4$  при вакуумировании навески ПГА при  $75^\circ C$  и вымо-

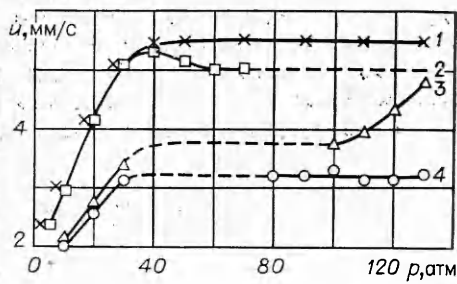


Рис. 1. Зависимость скорости горения ПГА от давления.

Содержание хлорной кислоты (%) при  $T_0 = 293$  К: 1 — 0,6, 2 — 0,40, 3 — 0 (стехиометрия), 4 — 0,19.

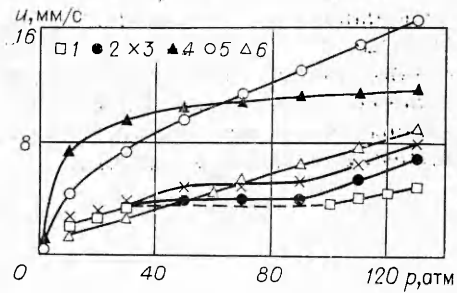


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления при  $T_0 = 293$  К.

1 — ПГА; 2 — ПГА (0,1%  $\text{HClO}_4$ ) + 10% ПХА; 3 — ПГА (0,1%  $\text{HClO}_4$ ) + 50% ПХА; 4 — ПГА + ГА; 5 — (ПГА + ГА) + 41% ПХА; 6 — ПХА.

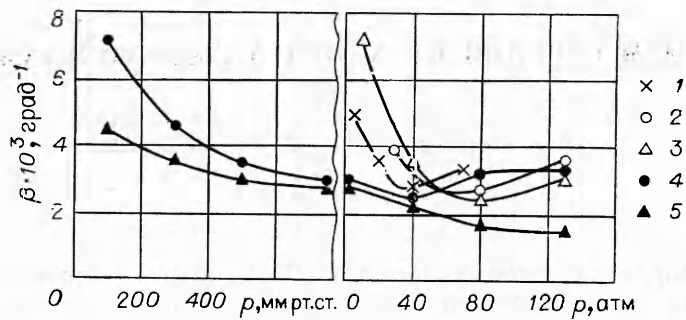


Рис. 3. Зависимость от давления температурного коэффициента в интервале 293–328 К:

1 — ПГА (0,4%  $\text{HClO}_4$ ); 2 — ПГА (0,1%  $\text{HClO}_4$ ) + 10% ПХА; 3 — ПГА (0,1%  $\text{HClO}_4$ ) + 50% ПХА; 4 — ПГА + ГА; 5 — ПГА + ГА + 41% ПХА.

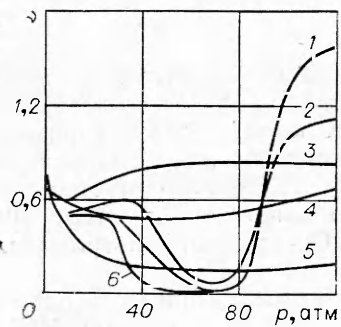


Рис. 4. Зависимость от давления коэффициента  $\nu$  при  $T_0 = 293$  К.

1 — ПГА (0,1%  $\text{HClO}_4$ ) + 10% ПХА; 2 — ПГА (0,1%  $\text{HClO}_4$ ) + 50% ПХА; 3 — ПХА; 4 — (ПГА + ГА) + 41% ПХА; 5 — ПГА + ГА; 6 — ПГА (0,40%  $\text{HClO}_4$ ).

раживании летучего отгона на холодной подложке. Из одной партии ПГА изготовлены образцы с массовым содержанием добавки  $\sim 70\%$ -ной хлорной кислоты 0,04, 0,19, 0,40 и 0,60%.

Все работы с ПГА проводились в боксе с сухой атмосферой. Для определения скорости горения вещество запрессовывалось в трубки из оргстекла с внутренним диаметром 7 мм. Относительная плотность составляла  $\sim 1,0$ . Образцы сжигались в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при давлениях до 130 атм. Начальная температура изменялась от 20 до 55°C. Образцы воспламенялись никромовой спиралью. Из-за слабого свечения скорость горения определялась по приросту давления с помощью датчика давления и осциллографа. Распределение температуры в зоне горения изучалось с помощью П-образных термомпар ВР-5/20 толщиной  $5 \div 7$  мкм.

### Экспериментальные результаты

Зависимость скорости горения ПГА от давления представлена на рис. 1. Каждая точка на кривых является средним результатом из 3—6 измерений. ПГА стехиометрического состава горит неустойчиво и имеет разрыв на кривой  $u(p)$  в области давлений  $30 \div 100$  атм. Введение в ПГА 0,1%  $\text{HClO}_4$  приводит к невозможности стационарного горения при всех исследованных давлениях. Увеличение содержания  $\text{HClO}_4$  до 0,19% снижает скорость горения в основном при высоких давлениях и уменьшает величину разрыва на кривой  $u(p)$ . Дальнейший рост концентрации  $\text{HClO}_4$  увеличивает скорость горения при всех давлениях в  $\sim 1,5$  раза и резко повышает устойчивость горения, что выражается в горении образцов без затухания и отсутствии пульсаций на осциллограммах давления. Необходимо отметить, что по данным [5] в стеклянных трубках ПГА способен к горению только при  $p > 135$  атм.

Комплекс ПГА+ГА устойчиво горит при давлениях от 100 мм рт. ст. до 130 атм (рис. 2). Скорость его горения существенно выше скорости горения ПГА. Добавление ПХА (размер частиц  $< 50$  мкм) к ПГА (размер частиц  $< 140$  мкм) в количестве выше 10% делает ПГА способным к устойчивому горению; при содержании ПХА 1 и 5% стационарного горения смесей не наблюдается. Добавка ПХА к комплексу ПГА + ГА при низких давлениях понижает скорость, а начиная с  $\sim 60$  атм повышает ее.

Экспериментальные значения температурного коэффициента скорости горения  $\beta$  (град $^{-1}$ ) рассчитывались по формуле

$$\beta = 2,3\Delta T^{-1} \lg(u_1/u_2).$$

Зависимость  $\beta(p)$  для ПГА и ПГА + ГА (рис. 3) имеет минимум при  $\sim 40$  атм, а добавка ПХА сдвигает его к более высоким давлениям.

Коэффициент давления  $v$  в узких интервалах определялся по формуле

$$v = \lg(u_1/u_2) / \lg(p_1/p_2).$$

Его величина для ПГА и его смесей с ПХА падает с ростом давления до нуля при  $40 \div 80$  атм, а затем растет (рис. 4). Для ПГА+ГА и его смеси с ПХА эта зависимость имеет минимум при  $p = 40 \div 60$  атм. Измеренное при 20°C и  $p = 20$  атм значение температуры поверхности горения для ПГА стехиометрического состава равно  $780 \pm 60$  К. Рассчитанное на основе температурных измерений количество тепла, которое выделяется в жидкой фазе ПГА, составляет  $\sim 80\%$  от теплового баланса конденсированного вещества.

## Обсуждение результатов

Анализ полученных данных обнаруживает тесную связь скорости горения ПГА с кинетикой его термического разложения в конденсированном состоянии, которая изучалась в [6]. Разложение ПГА начинается с равновесной диссоциации соли на гидроксилламин и хлорную кислоту и в дальнейшем связано с превращением этих продуктов. Скорость реакции увеличивается под действием избыточных концентраций  $\text{NH}_2\text{OH}$  и  $\text{HClO}_4$ , причем основание влияет на кинетику начального распада сильнее, чем кислота. Аналогичная закономерность проявляется и в процессе горения.

Скорость горения ПГА с добавками при 20 атм

Массовое содержание добавки, %	$\text{NH}_2\text{OH}$ 0,2	Без добавки	$\text{HClO}_4$ 0,19	$\text{HClO}_4$ 0,40	$\text{HClO}_4$ 0,60
$u$ , мм/с	8,7	2,8	2,6	4,1	4,1

При концентрации 0,1%  $\text{HClO}_4$  ПГА не способен к стационарному горению. При увеличении концентрации  $\text{HClO}_4$  выше 0,1% или, наоборот, уменьшении ее до нуля и переходе к области избыточных концентраций  $\text{NH}_2\text{OH}$  (комплекс ПГА+ГА) скорость горения растет и расширяются пределы устойчивого горения (см. рис. 1, 2). Скорости горения ПГА близки к скоростям горения ПХА. Добавление к ПГА ПХА, как более устойчивого к горению компонента в этих условиях, вызывает увеличение  $u$  и сужение плато на кривой  $u(p)$  (см. рис. 2).

Наиболее характерное явление для данного класса окислителей — существование области неустойчивого горения, при давлениях ниже и выше которых горение устойчиво [7, 8]. В полной мере это проявляется и для ПГА. При давлениях 30—100 атм горение или вообще невозможно, или сопровождается затуханием и пульсациями (см. рис. 1, 2), тогда как у ПХА эта область находится при 100—300 атм [9]. Поэтому добавление ПХА выше определенной концентрации к ПГА делает последний способным к горению в этой области. Поскольку скорости горения обоих окислителей одного порядка, можно предположить аддитивность их вкладов в формировании скорости горения смесей.

Сложный характер зависимости  $u(p)$  (см. рис. 4) определяется, как и у ПХА, в основном характеристиками испарения и разложения ПГА, а также дополнительно диспергированием (пенообразованием), теплоприходом из газовой зоны и неустойчивостью горения, вызывающей появление плато, где  $v \rightarrow 0$ . Зависимость температурного коэффициента  $\beta$  от давления (см. рис. 3) соответствует в качественном отношении выводам теории [10].

Для количественной проверки выполнены расчеты основных характеристик горения ПГА. В качестве первого приближения использовано предположение, согласно которому тепло, выделяющееся при разложении жидкого вещества, идет на нагрев конденсированной фазы, а затраты тепла на испарение компенсируются теплоприходом из газовой зоны. Механизм горения подобных окислителей обсуждался в [1, 2].

$$T_{\pi} = T_0 + Q/C(1 - \eta_c),$$

$$p = \left( 1 + f \frac{1 - \eta_c}{\eta_c} \right) B e^{-L/RT_{\pi}},$$

$$u^2 = \frac{2\lambda QRT_{\pi}^2 k_0 e^{-E/RT_{\pi}}}{c^2 \rho E (T_{\pi} - T_0)^2},$$

$$v = \frac{1}{A} \left[ \frac{E}{2RT_{\pi}^2} + \frac{1}{T_{\pi}} - \frac{1}{T_{\pi} - T_0} \right] (T_{\max} - T_{\pi}) \left( 1 - \frac{f-1}{f} \eta_c \right)$$

$$\beta = \frac{1}{A} \left[ \frac{E}{2RT_{\pi}^2} + \frac{1}{T_{\pi}} + \frac{L}{RT_{\pi}^2} \frac{T_{\max} - T_{\pi}}{T_{\pi} - T_0} \left( 1 - \frac{f-1}{f} \eta_c \right) \right],$$

$$\delta = \frac{[\beta (T_{\pi} - T_0) - 1]^2 A}{\beta (T_{\pi} - T_0) + 1},$$

$$A = 1 + \frac{L}{RT_{\pi}^2} (T_{\max} - T_{\pi}) \left( 1 - \frac{f-1}{f} \eta_c \right).$$

Здесь  $T_{\pi}$  — температура поверхности горения;  $T_0$  — начальная температура;  $Q$  — теплота разложения;  $p_c$  — давление насыщенного пара ПГА;  $p$  — давление;  $\lambda$ ,  $c$ ,  $\rho$  — теплофизические константы;  $T_{\max}$  — максимальная температура ( $T_{\max} = T_0 + Q/C$ ),  $\eta_c$  — глубина испарения;  $k_0$ ,  $E$  — кинетические параметры;  $B$ ,  $L$  — параметры испарения;  $f$  — отношение молекулярных весов продуктов испарения и разложения;  $\delta$  — критерий устойчивости горения ( $\delta < 1$  при неустойчивости [11]);  $k = 10^{16,2} e^{-36500/RT} \text{ с}^{-1}$  [6],  $p_c = 10^{7,57-26000/RT}$  атм (подсчитано на основании данных [5, 12]);  $Q = 320$  кал/г;  $c = 0,3$  кал/(г·град);  $\rho = 2,06$  г/см<sup>3</sup> [5];  $\lambda = 5 \cdot 10^{-4}$  кал/(см·град);  $f = 2,5$ ;  $T_0 = 293$  К;  $T_{\max} = 1360$  К. Полученные значения для давления 20 атм, при котором горение ПГА протекает стационарно, приведены ниже

	$u$ , мм/с	$T_{\pi}$ , °С	$\eta_c$	$v$	$\beta \cdot 10^3$ , град <sup>-1</sup>	
Расчет	2,1	830	0,50	0,48	3,16	1,35
Эксперимент	2,8	780 ± 60	—	0,50	3,5 <sup>1</sup>	Режим близок к неустойчивости

Таким образом, основные закономерности горения ПГА, ПХА и других органических окислителей аналогичны и объяснимы моделью горения вещества в конденсированной фазе. Специфика ПГА по сравнению с ПХА заключается в протекании реакции разложения исключительно в жидкой фазе, что обуславливает сильную зависимость скорости горения от добавок основного и кислотного типа, ускоряющих распад ПГА.

Поступила в редакцию  
15/VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. W. Manelis, V. A. Strunin. Combustion and Flame, 1971, 17, 69.
2. Г. Б. Манелис, В. А. Струнин. — В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
3. H. F. Cordes, S. R. Smith. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 1135.
4. R. H. Quachia, H. Moe a. o. Product Research and Development, 1969, 2, 197.
5. G. S. Pearson. Oxidation and Combustion Rev., 1969, 4, 1.
6. В. А. Рафеев, Ю. И. Рубцов, А. И. Казаков. Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1977.
7. А. Е. Фогельзанг, Б. С. Светлов и др. Матер. II Всес. симп. по горению и взрыву. Черноголовка, 1969, 32.
8. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис. ФГВ, 1971, 7, 4, 498.
9. А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, 5, 121.
10. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис. ФГВ, 1973, 11, 5, 797.
11. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1965, 4, 157.
12. I. L. Mask, G. V. Wilmot. J. Phys. Chem., 1967, 71, 7, 2155.

<sup>1</sup> Для ПГА (0,40% HClO<sub>4</sub>).