

**К ВОПРОСУ О ПРИЧИНЕ АНОМАЛИЙ
ПРИ ГОРЕНИИ ПЕРХЛОРАТА И НИТРАТА АММОНИЯ**

A. П. Глазкова

(Москва)

На кривой зависимости скорости горения от давления для небронированных образчиков перхлората аммония имеется область, свидетельствующая о том, что горение протекает неустойчиво, с пульсациями [1]. При этом скорость горения в интервале 160—250 *at* падает с ростом давления, в интервале 250—500 *at* остается постоянной, а затем вновь начинает расти с увеличением давления. Уменьшение скорости горения с ростом давления наблюдалось нами и при горении аммиачной селитры, катализированной 5% окиси хрома в области давлений 500—850 *at* [2].

Такое падение скорости горения необычно, противоречит существующим теориям и поэтому представляет особый интерес. Попытки выяснить причину аномального поведения перхлората аммония, измеряя распределение температур при горении с помощью тонких термопар [3], привели к установлению еще одной аномалии: при горении перхлората наблюдалось падение тепловыделения в конденсированной фазе и температуры на поверхности горящего перхлората с ростом давления даже в том его интервале (40—150 *at*), где оно стабильно, и скорость горения растет с давлением по линейному закону.

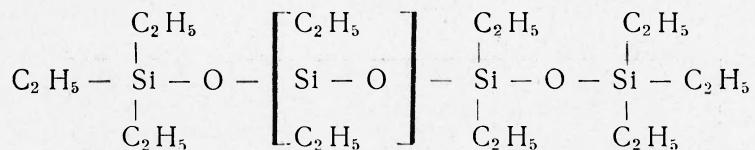
Это дало основания полагать, что причину аномалий следует искать в химических процессах, протекающих при горении. Естественно предположить, что ингибирующее действие на горение может оказывать какой-либо из промежуточных или конечных продуктов горения, в частности вода [2].

Предпосылками для такого предположения послужили следующие наблюдения и факты: увлажнение аммиачной селитры с бихроматом калия от 0,11 до 7% приводило к снижению скорости ее горения при 2 *at* в три раза, а при добавлении к перхлорату аммония 2% воды последний не горел в опытах Л. Д. Ромодановой и В. И. Рошупкина [5] даже при 150 *at*. К. К. Андреев [6] наблюдал тушение горения метилнитрата капельками воды, образующейся при горении и стекающей по стенкам трубки. Б. С. Светлов и А. Е. Фогельзанг [7] обнаружили пульсирующее горение никрата железа и плато на кривой $u(p)$, если из него не удалялась кристаллизационная вода. Наконец, авторы [8] установили, что добавление воды к перхлорату аммония в количествах, в которых она образуется при термическом распаде, приводит к его замедлению, причем влияние воды в этом случае сводится к замедлению распада образующейся хлорной кислоты.

¹ Независимо от нас к предположению об ингибирующем действии воды при горении перхлората аммония пришли также Б. Н. Кондриков, Б. С. Светлов и А. Е. Фогельзанг [4].

ГОРЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

В настоящей работе в качестве добавок к перхлорату аммония были изучены кремнезем и окись кальция, а также стеарат кальция и силиконовая жидкость следующего строения:



Указанные вещества добавлялись к перхлорату аммония¹ в количестве 1% по весу.

На рис. 1 представлены результаты опытов с небронированными образчиками диаметром 7 мм. При добавлении к перхлорату аммония 1% SiO_2 горение стало устойчивым во всем изученном диапазоне давлений. Участок падения скорости горения с увеличением давления на кривой $u(p)$ исчез; что касается абсолютных значений скоростей горения, то в интервале давлений до 150 ат (в стабильной области) скорость горения чистого перхлората аммония при добавлении к нему SiO_2

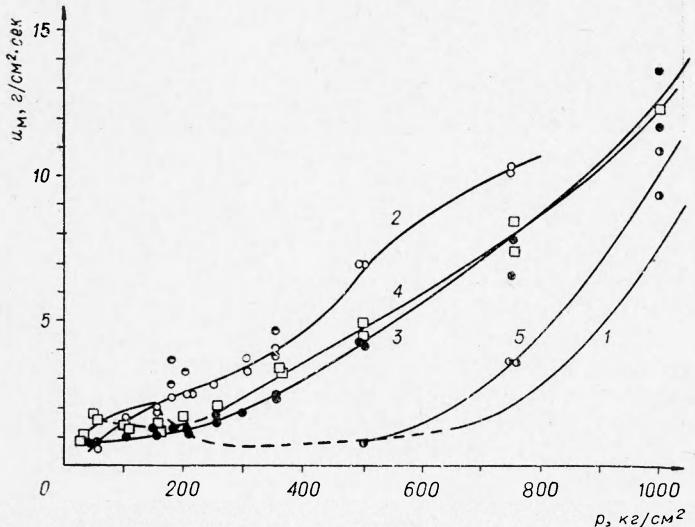


Рис. 1. Влияние различных добавок (1%) на скорость горения перхлората аммония.

1 — чистый NH_4Cl_4 ; 2 — SiO_2 (5%); 3 — силиконовая жидкость;

4 — стеарат кальция; 5 — CaO .

уменьшается (в отличие от данных, полученных для смесей перхлората аммония с полиуретаном [9]), при 160 ат она равна скорости горения чистого перхлората, а в области нестабильного горения и при давлениях выше 500 ат перхлорат с кремнеземом горит значительно быстрее.

Замена SiO_2 на силиконовую жидкость привела к резкому уменьшению скорости горения в интервале давлений до 200 ат; при более высоких давлениях скорость горения выше, чем у чистого перхлората, но меньше, чем у перхлората с SiO_2 .

¹ Размер частиц перхлората аммония <250 мк, добавок <100 мк. Плотность образцов близка к теоретической.

Добавление к перхлорату 1,3% окиси кальция, согласно опытам [10], приводило к тому, что он не загорался при давлениях от 140 до 340 ат (образчики квадратного сечения 4×4 мм). В условиях наших опытов перхлорат аммония с окисью кальция начинал гореть при 500 ат с той же скоростью, что и чистый перхлорат, а при более высоких давлениях горение протекало с несколько большей скоростью.

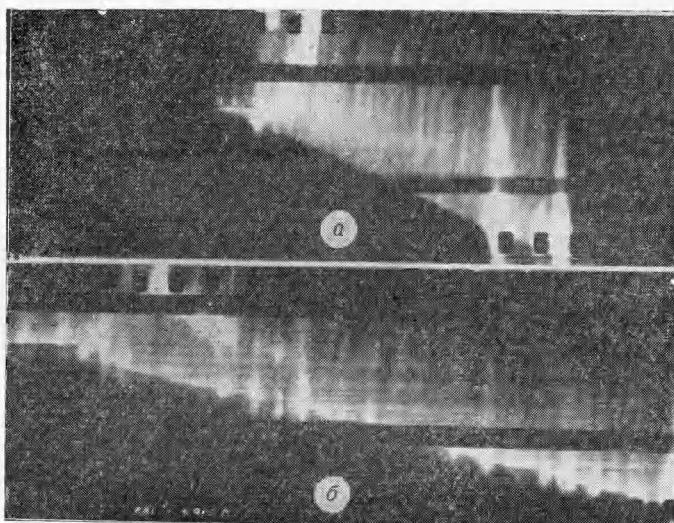


Рис. 2. Горение перхлората аммония с SiO_2 при 180 ат (а) и с со стеаратом кальция при 195 ат (б).

Если к перхлорату добавить 1% стеарата кальция, способность его к горению возрастет и он начнет гореть уже при 25 ат, однако вплоть до 250 ат горение будет иметь пульсирующий, неустойчивый характер, причем на кривой $u(p)$ при 100 ат наблюдается участок падения скорости горения с ростом давления. В интервале давлений 500—1000 ат скорости горения перхлората аммония со стеаратом кальция и силиконовой жидкостью практически совпадают. При этом следует отметить, что влияние этих добавок обусловлено, по-видимому, не только их гидрофобными свойствами, но и их способностью выполнять роль горючего.

Стабильное горение перхлората аммония с SiO_2 и нестабильное со стеаратом кальция показано на рис. 2. Следует отметить, что характер пульсирующего горения перхлората аммония со стеаратом кальция аналогичен таковому чистого перхлората [1].

Интересно отметить, что влияние кремнезема на горение перхлората аммония проявляется и при горении его в плексигласовых трубках (рис. 3) лишь с тем отличием, что ускорение горения в присутствии SiO_2^1 наблюдалось только в интервале давлений 160—500 ат, при более высоких давлениях добавление кремнезема снижало скорость горения.

Наконец, интересно отметить результаты опытов, полученные при добавлении к перхлорату безводного оксалата аммония и оксалата, содержащего одну молекулу кристаллизационной воды. При добавлении последнего (5 и 10%) перхлорат начинает гореть лишь при давле-

¹ При горении небронированных образчиков перхлората влияние 1 и 5% SiO_2 было равнозначным.

нии 450 *at*¹ (10% оксалата) и при давлении ~ 300 *at* (5% оксалата) горит со значительно меньшей скоростью, чем чистый перхлорат. Если из оксалата аммония удалить кристаллизационную воду и добавить его к перхлорату, то он начинает гореть уже при 150 *at*. При этом при давлениях выше 550 *at* скорости горения перхлората аммония как с водным, так и с безводным оксалатом аммония практически совпадают.

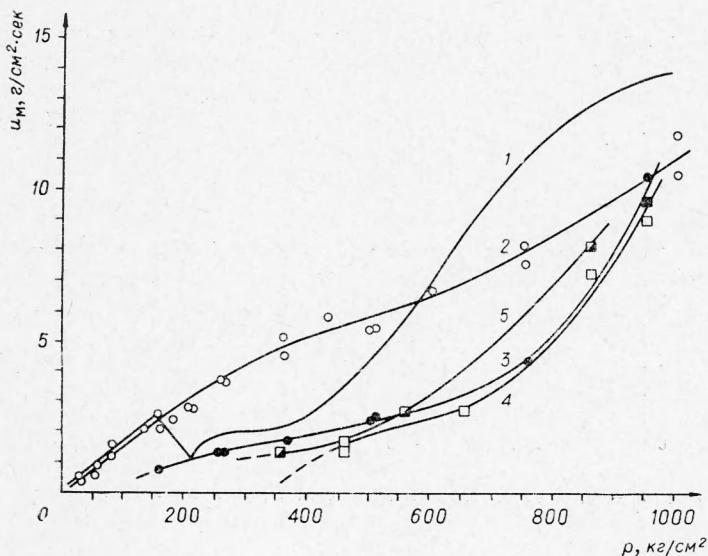


Рис. 3. Зависимость скорости горения перхлората аммония от давления при горении с добавками в плексигласовых трубках:
1 — NH_4ClO_4 ; 2 — с 5% SiO_2 ; 3 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 5\% (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$;
4 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 5\% (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 5 — $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10\% (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Что касается влияния кремнезема на скорость горения смесей на основе перхлората, то добавление ее к стехиометрической смеси перхлората аммония с коксом, например в области давлений до 500 *at* (см. таблицу) на скорости горения не отражается; при более высоких давлениях скорость горения в присутствии SiO_2 уменьшается.

Влияние SiO_2 на массовую скорость горения ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{сек}$) стехиометрической смеси перхлората аммония с коксом при различных давлениях

Состав	Давление, <i>at</i>									
	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Чистая смесь . .	0,9	1,5	2,5	3,2	3,7	4,5	6,2	9,1	11,3	12,6
Смесь с 5% SiO_2	0,7	1,3	2,5	3,5	4,2	4,5	5,2	6,2	7,4	8,9

Примечание. В таблице приведены средние значения скоростей горения из 2—3 опытов. Точность измерений $\pm 5\%$.

¹ После опыта на дне трубочки оставалось небольшое количество негоревшего вещества.

ГОРЕНИЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Аномальное горение наблюдалось также для аммиачной селитры, катализированной 5% окисью хрома (зеленая модификация)¹, и проявлялось в падении скорости горения с ростом давления в определенном его диапазоне. На рис. 4 кривая 1 показывает зависимость скорости горения этой смеси от давления. При $p \approx 400$ ат наблюдается максимум, после которого скорость горения начинает падать; падение продолжается до давления 800 ат, затем скорость вновь начинает расти, но даже при 1000 ат она не достигает максимального значения. На участке падения значения скоростей горения в 1,3 раза меньше. Если к этой смеси добавить 5% SiO_2 , то участок падения на кривой $u(p)$ исчезает

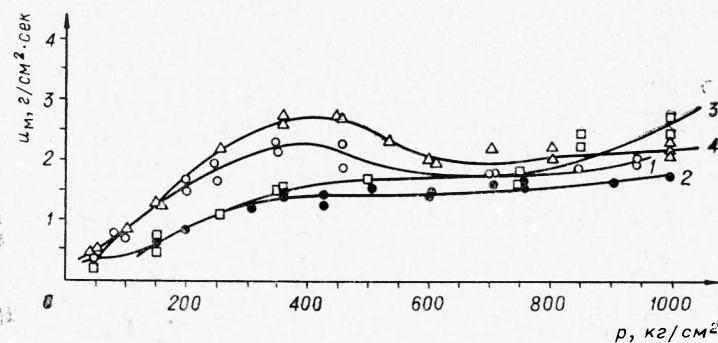


Рис. 4. Зависимость скорости горения от давления аммиачной селитры с различными добавками:

1 — 5% Cr_2O_3 ; 2 — 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\% \text{SiO}_2$; 3 — 4% $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1\% \text{SiO}_2$;
4 — 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1\%$ стеарата кальция.

(кривая 2). Скорость горения для данной смеси растет до давления 350—400 ат, после чего она практически от него не зависит, однако абсолютные значения скорости горения (особенно при давлениях до 500 ат) значительно меньше, чем для смеси без кремнезема. Можно было полагать, что снижение скорости горения связано с теплопотерями на нагревание такого количества добавки (10%), однако смесь, содержащая 4% Cr_2O_3 и 1% SiO_2 (кривая 3), в области давлений до 350 ат горела с той же скоростью, что и смесь, содержащая по 5% этих добавок, а в области давлений до 750 ат с несколько большей скоростью, чем первая, но с меньшей, чем селитра, только с окисью хрома. При 1000 ат добавление 1% SiO_2 к исходной смеси несколько промотировало горение². Кривая 4 (см. рис. 4) представляет зависимость скорости горения от давления для аммиачной селитры, к которой добавлен 1% стеарата кальция и 5% Cr_2O_3 . Мы видим, что при 100 ат точки хорошо ложатся на кривую 1, при увеличении давления скорость возрастает, но кривая имеет тот же характер, что и для аммиачной селитры с одной окисью хрома. Максимум скорости горения наблюдается в том же интервале давлений, участок падения скорости горения с ростом давления выражен более четко, на минимуме скорость горения меньше в 1,4 раза.

Характер горения аммиачной селитры с Cr_2O_3 очень своеобразен, особенно в области давлений, где наблюдается падение скорости горения. На рис. 5 показано горение этой смеси при 750 ат. Во фронте

¹ Окись хрома получалась сжиганием бихромата аммония на воздухе и применялась затем без какой-либо дальнейшей обработки.

² Напомним, что в присутствии 10% SiO_2 и CaCO_3 горение аммиачной селитры в манометрической бомбе затухало [11].

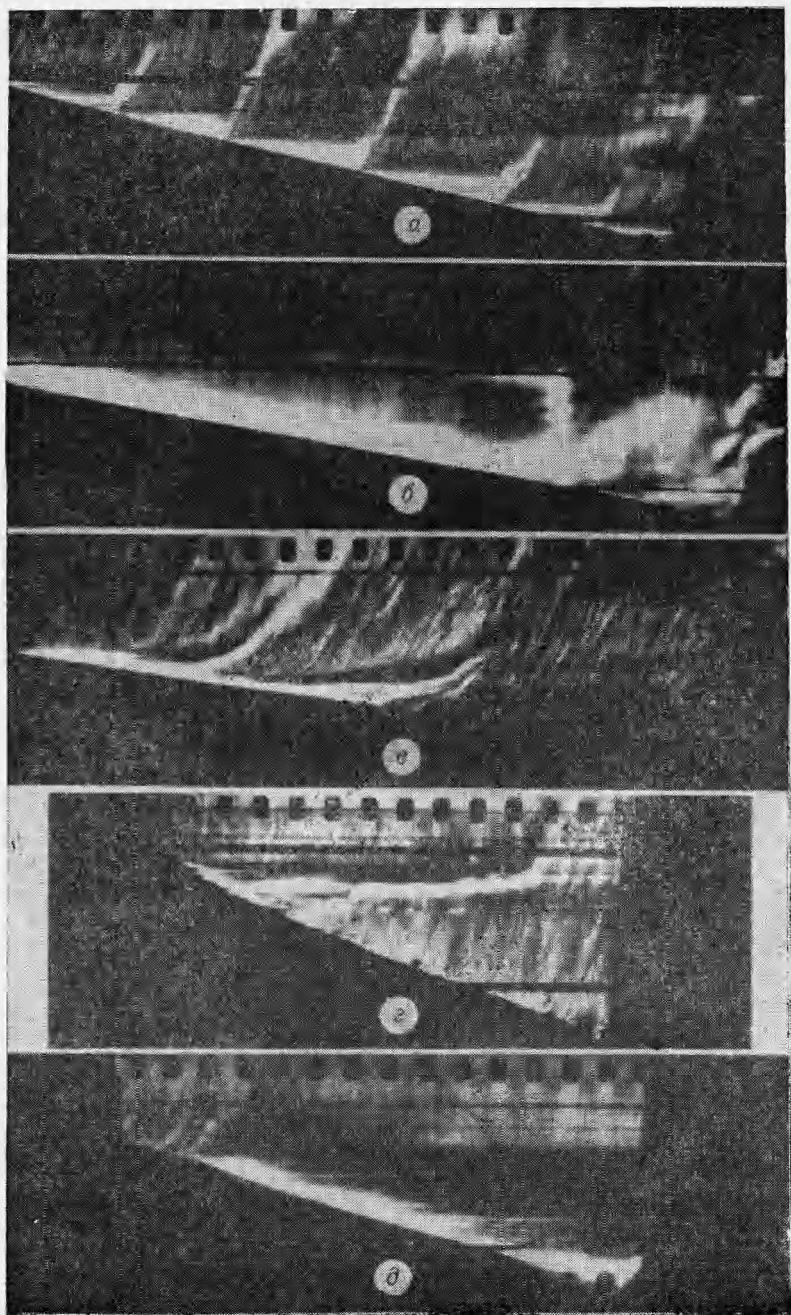
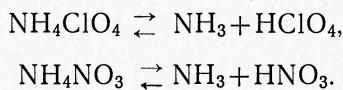


Рис. 5. Горение аммиачной селитры с добавками:
а — 5% Cr_2O_3 , $p = 750$ ат; б — 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\%$ SiO_2 , $p = 708$ ат;
в — 4% $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1\%$ SiO_2 , $p = 753$ ат; г — 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1\%$ стеарата кальция, $p = 364$ ат;
д — та же смесь при $p = 705$ ат.

горения имеются отдельные более яркие горизонтальные ступеньки, каждая из которых заканчивается яркой наклонной полосой. Это связано, по-видимому, с прохождением вблизи поверхности реакции, сопровождающейся более ярким свечением. Добавление 5% SiO_2 (рис. 5, б) устраниет ступенчатость, у поверхности видна сплошная более яркая полоса. При давлении 753 ат и добавлении 1% SiO_2 пламя имеет промежуточный характер между смесью с одной окисью хрома и смесью с 5% SiO_2 . При добавлении к этой смеси 1% стеарата кальция в области давлений, где наблюдается максимум на кривой $u(p)$, горение имеет вид, представленный на рис. 5, г; при давлении 705 ат там, где на кривой $u(p)$ наблюдается падение скорости горения с ростом давления, характер горения, как это видно из рис. 5, д, изменяется, в пламени появляются горизонтальные полосы, свидетельствующие об осаждении на стенках твердых несгоревших частиц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что при термическом распаде нитрата и перхлората аммония первичной реакцией является их диссоциация на аммиак и соответствующую кислоту по уравнениям:



Если предположить, что и при горении эти реакции будут иметь место¹, то замедление процесса горения может происходить в следующих случаях.

1. При добавлении к нитрату или перхлорату аммония легкоразлагающихся солей аммония: выделение аммиака при горении будет сдвигать равновесие диссоциации влево. Действительно, из рис. 3 видно, что добавление оксалата аммония снижало скорость горения перхлората аммония во всем изученном диапазоне давлений; совместное присутствие воды и оксалата отражается главным образом на способности к горению, которая уменьшается тем сильнее, чем больше добавлено воды, скорость горения при этом изменяется незначительно.

2. Добавление к перхлорату или нитрату аммония веществ, обладающих восстановительными свойствами, будет приводить к связыванию образующихся кислот или продуктов их дальнейшего распада и тормозить таким образом дальнейшее окисление аммиака, а следовательно, снижать скорость горения. Ингибирующее влияние некоторых аминов при горении перхлората и нитрата аммония и их смесей наблюдалось нами в широком диапазоне давлений [14, 15].

3. Наконец, замедление процесса горения могут вызвать также вещества, замедляющие распад хлорной и азотной кислот, поскольку вероятно, что непосредственным окислителем аммиака при горении являются не сами кислоты, а продукты их дальнейшего распада. К таким веществам относится вода. Как отмечалось выше [8], она тормозит термическое разложение перхлората именно вследствие ингибирования распада хлорной кислоты.

Вода является одним из продуктов термического разложения и горения указанных солей, и накопление ее в зоне реакции может при-

¹ К этому предположению склоняются в своих работах авторы работ [12, 13].

водить к замедлению этих процессов¹. С этим, по-видимому, и связаны аномалии, наблюдающиеся при горении нитрата и перхлората аммония. Удаление воды из зоны реакции должно было бы приводить к устранению этих аномалий, а в противном случае — усиливать их.

В этой связи результаты описанных выше опытов представляют, как нам кажется, значительный интерес. Действительно, при добавлении кремнезема [16] аномалии, заключающиеся в случае горения перхлората в падении скорости горения с ростом давления и в пульсирующем характере самого горения, а в случае нитрата с окисью хрома — в падении скорости горения, исчезали (см. рис. 1 и 4), горение приобретало устойчивый характер (см. рис. 2). Напротив, при добавлении стеарата кальция горение перхлората шло на пульсирующем режиме с 50 до 250 *at*; присутствие силиконовой жидкости приводило к резкому снижению скорости горения в определенном интервале давлений.

Однако картина сильно усложняется тем, что для таких систем трудно подобрать добавки, которые были бы инертными в полном смысле этого слова и выполняли бы лишь функцию поглощения или собирания на своей поверхности воды; и стеарат кальция и силиконовая жидкость способны принимать участие в горении и, по-видимому, с этим и связано увеличение скорости горения перхлората в их присутствии при давлениях выше 200 *at*, а также некоторое увеличение скорости горения (при том же характере самой кривой, в случае горения нитрата аммония, катализированного окисью хрома). Кроме того, как уже отмечалось, зависимость $u(p)$ для перхлората аммония имеет сложный характер, связанный, вероятно, с изменением ведущих реакций в различных интервалах давления [1, 17], к тому же на горение перхлората аммония сильно влияют условия, в которых оно протекает. Вот почему одна и та же добавка в одном интервале давления может оказаться инертной, в другом — катализатором, а в третьем — ингибитором горения. Такая картина, по-видимому, и наблюдается при горении в плексигласовых трубках² (см. рис. 3) — до 150 *at* добавление SiO_2 к перхлорату не отражается на скорости горения, в интервале давлений от 150 до 550 *at* SiO_2 увеличивает скорость горения, а при более высоких давлениях замедляет ее. Аналогичная картина наблюдается и при горении стехиометрической смеси перхлората аммония с коксом (см. таблицу): до 550 *at* присутствие 5% SiO_2 на скорости горения не отражается, а при давлениях выше 600 *at* скорость горения уменьшается. О различном влиянии изученных добавок на процесс горения свидетельствуют также рис. 2 и 5.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены возможные пути замедления химических реакций при горении солей нитрата и перхлората аммония и показано, что одним из них является замедление образующейся при горении водой.

Изучено влияние добавок кремнезема, силиконовой жидкости, стеарата кальция и др. на горение перхлората аммония и катализированного окисью хрома нитрата аммония с целью выяснения причин аномалий, наблюдающихся при их горении.

Показано, что в определенном диапазоне давлений добавление кремнезема устраниет наблюдающиеся аномалии (падение скорости

¹ Мы не останавливаемся здесь более подробно на замедлении процесса горения легкоразлагающимися солями аммония и веществами, обладающими восстановительными свойствами, так как они рассмотрены нами ранее [14, 15].

² Количество добавляемой SiO_2 в этом случае составляло 5%.

горения с ростом давления и пульсирующий характер горения), в то время как добавление стеарата кальция усугубляет их.

Отмечено, что одна и та же добавка в зависимости от интервала давлений и условий, в которых горение протекает, может играть роль инертной, катализатора или ингибитора горения, что связано, по-видимому, с изменением ведущих реакций в различных интервалах давления.

Автор выражает искреннюю благодарность В. К. Боболеву за помощь в работе.

*Поступила в редакцию
4/X 1967*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Глазкова. ПМТФ. 1963, 5, 121.
2. A. P. Glaskova. Le XXXVI Congress International de Chimie Industrielle. Bruxelles, September, 1966. См. также "Explosifs" (Belgique), 1967, № 1.
3. В. К. Боболев, А. П. Глазкова, А. А. Зенин, О. И. Лейпунский. Докл. АН СССР, 1963, 151, 3, 604; ПМТФ, 1964, 3, 154.
4. Б. Н. Кондриков, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Сб. «Теория взрывчатых веществ», М., «Высшая школа», 1967.
5. Л. Д. Ромоданова, В. И. Рощупкин. ЖФХ, 1962, 36, 1554.
6. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966, стр. 116.
7. Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Сб. «Взрывное дело», 1963, № 52/9, 222.
8. Б. С. Светлов, В. А. Коробан, Л. Б. Румянцева. Сб. «Теория взрывчатых веществ». М., «Высшая школа», 1967, стр. 119.
9. L. A. Dickinson, F. Jackson. „Fundamental Problems Relating to the Fabrications of Plastics for High-Temperatures Applications”, 5-th AGARD Colloquium, Macmillan Company. N. Y., 1963, p. 531.
10. R. Friedman, R. G. Nugent, K. E. Rumbele, A. Scurllock. VI Symposium (International) on Combustion, 1957, p. 612.
11. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Сб. «Теория взрывчатых веществ», М., «Высшая школа», 1967, стр. 314.
12. R. F. Chaiken, W. H. Andersen. Solid Propellant Rocket Research. N. Y., Academic Press, 1960, p. 227.
13. S. M. Jnami, W. A. Rosser, H. Wise. J. Phys. Chem., 1963, 67, 1077.
14. А. П. Глазкова. К вопросу о механизме ингибирования химических реакций при горении. Тезисы докл. МВО, МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1967.
15. А. П. Глазкова, П. П. Попова. Докл. АН СССР, 1967, 177, 1341.
16. Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев. ЖФХ, 1965, 39, 2, 453.
17. А. П. Глазкова. ФГВ, 1966, 1, 59.