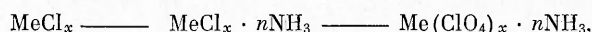


О ГОРЕНИИ СМЕСИ ПХА С ХЛОРИДАМИ, АММИАКАТАМИ ХЛОРИДОВ И ПЕРХЛОРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. В. Горбунов, Л. Ф. Шмагин
(Москва)

Известно, что скорость горения перхлората аммония (ПХА) увеличивается при введении некоторых веществ — катализаторов горения [1—4]. В качестве последних изучались соединения переходных металлов, главным образом, меди и хрома. Механизм катализа низкотемпературного разложения ПХА соединениями переходных металлов иногда связывают с образованием комплексных аммиаков [5—6]. Образование таких соединений предполагают и при горении смесей ПХА с катализаторами [7]. Однако влияние добавок аммиаков непосредственно на горение ПХА не изучено.

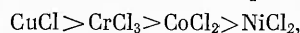
В настоящей работе изучались закономерности горения смесей ПХА с аммиакатами хлоридов и перхлоратов меди, кобальта, никеля и хрома. Для сопоставления определены скорости горения смесей ПХА с простыми хлоридами тех же металлов. Таким образом, для каждого из перечисленных переходных металлов изучалась система смесей с ПХА, содержащих хлорид, аммиакат хлорида и аммиакат перхлората:



где $x=2$ или 3 (кроме CuCl), $n=4$ или 6 .

Аммиакаты перхлоратов и хлоридов металлов получены по методикам [8] и анализировались на содержание аммиака по Кьельдалю. Массовое содержание основного продукта в комплексных солях составляло не менее 98%. Бралась простые хлориды марки Х.Ч. Частицы комплексных солей и простых хлоридов имели размер менее 50 мкм. Для приготовления смесей применялся ПХА технической квалификации с размером частиц 100—160 мкм. Компоненты смешивались в колбе с резиновыми пробками до получения однородной массы. Опыты по горению смесей проводились при постоянном давлении 41 атм. Применялись заряды диаметром 4 или 7 мм, полученные прессованием смесей в трубки из органического стекла под давлением¹ 2500 кгс/см². Заряды воспламенялись от электроспираль, скорость их горения определялась с помощью барабанного фоторегистратора.

Результаты опытов представлены на рис. 1, 2 в виде зависимости скорости горения смесей от содержания r простых и комплексных солей соответствующего металла. Простые хлориды изученных металлов увеличивают скорость горения ПХА, максимум которой достигается при содержании добавки 5—7%. При более высоком содержании последней скорость горения смесей уменьшается (менее это характерно для смеси с CuCl). Каталитическая активность простых хлоридов убывает в ряду



соответствующие значения $z = u_{\text{Me}}/u$ (u — массовая скорость горения) при введении 5%-ной добавки равны 5,7; 2,3; 1,7; 1,1. Высокая каталитическая активность

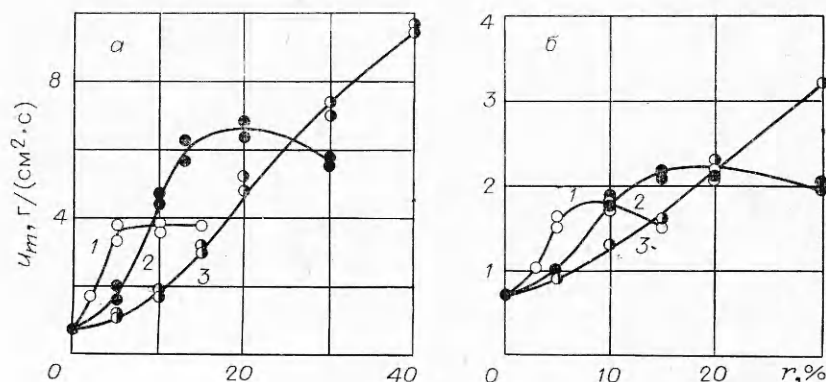


Рис. 1. Влияние содержания солей меди (а) и хрома (б) на скорость горения смесей с ПХА.

а) 1 — CuCl , 2 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, 3 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$; б) 1 — CrCl_3 , 2 — $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, 3 — $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$.

¹ В зависимости от компонентов и соотношения их в смеси плотность зарядов $\rho = 1,80 \div 1,95 \text{ г/см}^3$.

солей меди и хрома согласуется с результатами предыдущих исследований [1—4].

Скорость горения ПХА также увеличивается при добавлении аммиакатов хлоридов переходных металлов. При этом смеси, содержащие 5—7% комплексного хлорида меди или хрома, горят медленнее смесей с таким же количеством простых хлоридов. Однако рост скорости горения продолжается при увеличении содержания комплексного хлорида до 20% и максимальное ее значение выше, чем у смесей с простыми хлоридами меди, хрома и кобальта. Известно, что при нагревании аммиакаты хлоридов разлагаются, образуя простой хлорид и аммиак [9—10]. Можно полагать, что по отношению к ПХА аммиакат хлорида играет одновременно роль катализатора и горючего (аммиак). При малых содержаниях комплексного хлорида в смеси потери тепла на нагрев и разложение добавки не компенсируются тепловыделением при сгорании аммиака. Поэтому скорость горения смесей ПХА с комплексными хлоридами вначале растет медленнее, чем при введении простых хлоридов, а при добавлении к ПХА гексааммиаката хлорида никеля даже наблюдается уменьшение скорости горения (см. рис. 2, б). При дальнейшем увеличении содержания комплексного хлорида скорость горения увеличивается за счет повышения общей экзотермичности горения смеси. Максимум скорости горения соответствует содержанию горючего (аммиака) в смеси около 70% от стехиометрии.

В отличие от простых и комплексных хлоридов аммиакаты перхлоратов переходных металлов способны к горению, и при 41 атм некоторые из них горят со скоростью в 10—20 раз больше, чем ПХА [11]. Очевидно поэтому скорость горения смесей ПХА с аммиакатами перхлоратов растет по мере увеличения содержания последних вплоть до максимального (в данных опытах 30—40%). Однако нарастание скорости горения у смесей ПХА с комплексными перхлоратами идет медленнее, чем у смесей с простыми и комплексными хлоридами. Например, одинаковую массовую скорость горения 3,5 г/(см²·с) имеют смеси, содержащие 5% CoCl_2 или 8% $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, или 15% $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$. Таким образом, введение быстрогорящего комплексного перхлората меди оказалось менее эффективным, чем введение неспособных к горению простого и комплексного хлоридов меди.

Как указывалось выше, одним из продуктов термического разложения комплексных хлоридов металлов является простой хлорид металла. Последний образуется и при горении комплексных перхлоратов металлов, поэтому добавление комплексных хлоридов и перхлоратов к ПХА можно рассматривать как особый способ введения простых хлоридов. Зависимость скорости горения смесей ПХА от содержания хлорида металла, введенного с простыми или комплексными солями меди и кобальта, представлена на рис. 3. Видно, что при малых содержаниях добавок (до 3—5% в пересчете на простой хлорид) скорости горения смесей совпадают, т. е. изученные

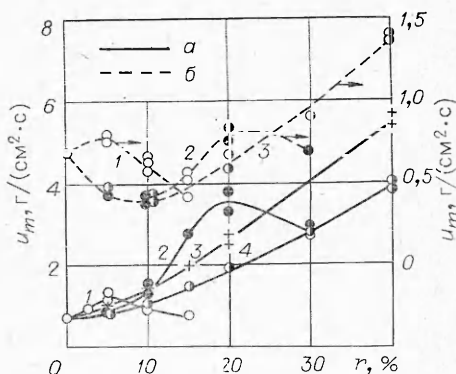


Рис. 2. Влияние содержания солей кобальта (а) и никеля (б) на скорость горения смесей с ПХА.

а) 1 — CoCl_2 , 2 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, 3 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$, 4 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{Cl}_2\text{O}_7)_3$;
б) 1 — NiCl_2 , 2 — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; 3 — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$.

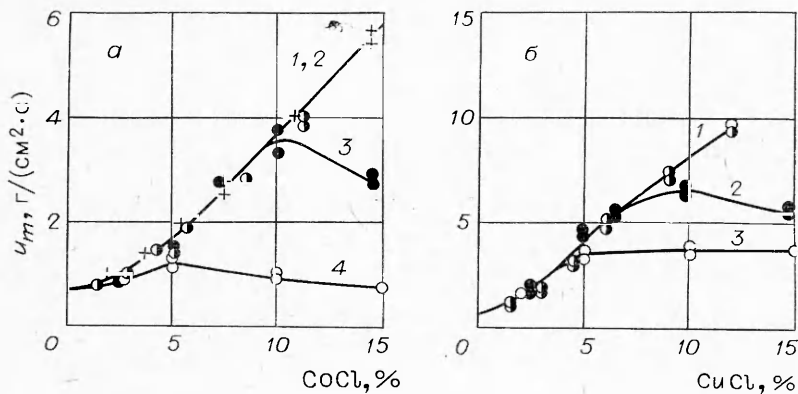


Рис. 3. Влияние способа введения хлорида кобальта (а) и меди (б) на скорость горения смеси с ПХА.

а) 1 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$, 2 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$, 3 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, 4 — CoCl_2 ;
б) 1 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$, 2 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, 3 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$.

комплексные хлориды и перхлораты оказывают в этом случае только каталитическое действие, такое же, как и простые хлориды. При более высоких содержаниях добавок (7—10% в пересчете на простой хлорид) совпадают скорости горения смесей ПХА с комплексными солями. По-видимому, в этом случае рост скорости горения обусловлен не только каталитическим действием простых хлоридов, но и дополнительным притоком тепла от сгорания горючей части добавки. При дальнейшем увеличении содержания добавок повышение скорости горения смесей с ПХА наблюдается только при введении комплексного перхлората и обусловлено высокой скоростью горения последнего.

*Поступила в редакцию
28/V 1979*

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., Наука, 1966.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., Наука, 1967.
3. А. П. Глазкова. Катализ горения взрывчатых веществ. М., Наука, 1976.
4. Р. В. М. Джейкобс, Х. М. Уайтехид.— В сб.: Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Новосибирск, Наука, 1970.
5. J. R. Ward. Combustion and Flame, 1975, 25, 2.
6. K. C. Patil, V. R. Raiverneker, S. R. Jain. Combustion and Flame, 1975, 25, 3.
7. L. Oauerman. AJAA J., 1967, 5, 1.
8. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie. Vol. 57, 58, 1964; Vol. 60, 1959.
9. N. Tanaka, K. Nagase. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, 5.
10. F. Paulik, J. Paulik. Therm. Acta, 1972, 4.
11. В. В. Горбунов, А. А. Шидловский, Л. Ф. Шмагин. ФГВ, 1971, 7, 4.