

## О ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ С МАГНИЕМ ИЛИ АЛЮМИНИЕМ

А. В. Васильев, В. В. Горбунов, А. А. Шидловский  
(Москва)

В литературе имеется мало сведений о горении смесей сульфатов с магнием или алюминием. Известно, что некоторые из них воспламеняются при нагревании [1], а сульфаты бария и кальция были предложены в качестве окислителей в пиротехнических осветительных составах [2]. Как окислители безводные сульфаты уступают нитратам, так как требуют значительно больше тепла на разложение по схеме  $Me_x SO_4 \rightarrow Me_x S + 2O_2$ . Содержание кислорода в сульфатах сравнимо с содержанием кислорода в нитратах тех же металлов.

Наряду со смесями, содержащими безводные сульфаты, представляло интерес исследование горения смесей магния (алюминия) с кристаллогидратами сульфатов. Смеси этих металлов с водой способны к горению [3]. Содержание воды в таких кристаллогидратах, как  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  и  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , велико (56 и 51 вес. % соответственно), а общее содержание кислорода значительно больше, чем в  $NaNO_3$  (см. таблицу).

Окислитель	Общее содержание кислорода, вес. %	Теплота образования $\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал/мол	Содержание Me в стехиометрической смеси, вес. %		Расчетная теплота горения в смеси, ккал/кг		$d_{кр}$ горения при $p=1$ атм, мм	
			Mg	Al	Mg	Al	Mg +/-	Al +/-
$Li_2SO_4$	58	343	47	36	1640	1620	4/2	7/4
$Na_2SO_4$	45	331	40	33	1400	1360	4/2	7/4
$K_2SO_4$	37	343	34	29	1230	1180	4/2	12/10
$MgSO_4$	53	306	44	37	1620	1610	7/4	16/12
$CaSO_4$	47	342	42	34	1500	1470	4/3	17/12
$BaSO_4$	27	350	30	23	1000	940	5/3	17/12
$CuSO_4$	40	184	38	31	1570	1560	7/4	10/7
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	70	1033	51	44	1620	1610	4/2	20/17
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	71	809	52	45	1670	1670	10/8	—/46
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	63	719	49	42	1630	1620	8/6	13/12
$H_2O_{ж.}$	89	68,4	57	50	1800	1810	12/10	32/28
$NaNO_3$	56	112	42	35	2050	2090	3/2	—

Изучалось горение стехиометрических смесей магния (алюминия) с безводными сульфатами Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Cu и кристаллогидратами  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . Порошки магния (алюминия) имели активность 99,6% (92,5%) и средний размер частиц 35 мк (1 мк). Окислители использовались марки ч.д.а. и х.ч. Размер частиц всех окислителей был менее 250 мк.

Определение критического диаметра горения ( $d_{кр}$ ) проводилось при  $p=1$  атм на воздухе. Смеси помещались в стеклянные стаканчики, плотность зарядов была 0,8—1,0 г/см<sup>3</sup> ( $K_{упл}=0,2-0,5$ ). Зависимость скорости горения от давления исследовалась в бомбе постоянного давления в атмосфере азота. Отдельные опыты проводились в аргоне и дали такие же результаты, как и в азоте. Заряды представляли собой шашки ( $K_{упл}=0,8-0,9$ ) диаметром 15 мм, бронированные по боковой поверхности целлофановой лентой и плотно вставленные в стеклянную трубку. Воспламенителем служила смесь Mg/BaO<sub>2</sub> 12,8/87,2 вес. %, в свою очередь инициируемая электроспиралью. Для определения скорости горения применяли фоторегистр или кинокамеру.

Наименьший  $d_{кр}$  горения наблюдался у смесей магния с  $Li_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . Эти смеси имели  $d_{кр}$  почти такой же, как и стехиометрическая смесь магния с  $NaNO_3$ . При замене магния алюминием  $d_{кр}$  смесей увеличивался особенно сильно в случае некоторых кристаллогидратов (для  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  в 5 раз). Горение смесей металлов с кристаллогидратами сопровождалось разбрасыванием заряда и протекало менее устойчиво, чем у смесей с безводными сульфатами.

Скорость горения смесей магния с  $Li_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  и  $K_2SO_4$  оставалась постоянной в интервале давлений 1—100 атм (рис. 1, а). У смеси магния с  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  наблюдалось быстрое увеличение скорости горения от 1 до 10 атм; при более высоких давлениях (до 100 атм) скорость горения была постоянной, но меньшей, чем у смеси с без-

водным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Смесь магния с водой горела значительно медленнее, чем смеси с сульфатами. Скорость ее горения в интервале давлений 20—100 атм оставалась постоянной. Изменение коэффициента уплотнения смесей магния с  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  от 0,6 до 0,9 не оказывало влияния на величину скорости горения. Опыты, проводившиеся при давлениях 20 и 80 атм с использованием  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , имеющего размеры частиц менее 50, 50—63 и 100—200 мк, показали, что дисперсность этого окислителя не влияет на скорость горения. Скорость горения смесей алюминия с теми же окислителями (см. рис. 1, б) незначительно увеличивается в интервале давлений от 20 до 100 атм (в случае  $\text{K}_2\text{SO}_4$  от 40 до 100 атм). Воспламеняются они труднее и горят примерно в 3 раза медленнее соответствующих смесей с магнием.

Скорость горения смесей магния или алюминия с сульфатами Mg, Ca, Ba, Cu и кристаллогидратами  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  увеличивалась при повышении давления (рис. 2 а, б). На примере  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  видно, что, как и в случае  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , наличие кристаллизационной воды уменьшает скорость горения смеси. Смесей алюминия с  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  горят при повышенных давлениях несколько быстрее смесей магния с теми же окислителями.

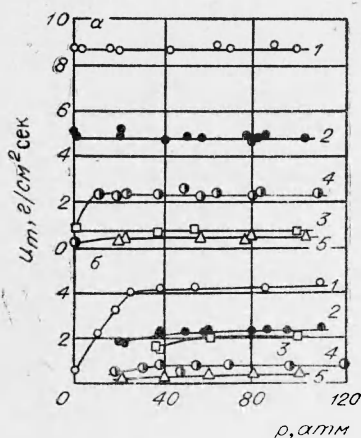


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления смесей магния (а) и алюминия (б) с  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (3),  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (4) и  $\text{H}_2\text{O}$  (5).

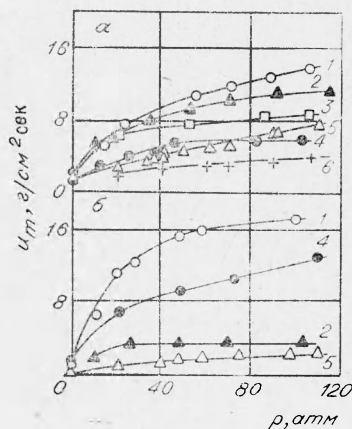


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления смесей магния (а) и алюминия (б) с  $\text{CuSO}_4$  (1),  $\text{BaSO}_4$  (2),  $\text{MgSO}_4$  (3),  $\text{CaSO}_4$  (4),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (5) и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (6).

Использовавшиеся окислители по характеру полученной зависимости  $u_m = f(p)$  можно разделить на две группы:

1)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , образующие смеси с магнием, скорость горения которых не зависит от давления; в случае алюминия скорость горения незначительно увеличивается в интервале давлений 20—100 атм;

2)  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , скорость их горения с магнием или алюминием увеличивается при повышении давления.

Обращает на себя внимание, что сульфаты лития, натрия и калия плавятся без разложения при температурах 885, 860 и 1070°С соответственно. По-видимому, окисление магния при горении смесей с этими сульфатами протекает преимущественно в расплаве окислителя, т. е. в конденсированной фазе. Возможно, что окисление магния происходит частично в конденсированной фазе и при горении его смесей с водой. Повышенные давления этому способствуют. Меньшая окислительная способность паров воды по отношению к алюминию обуславливает более сильное уменьшение скорости горения смесей его с кристаллогидратами (сравн.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в смесях с магнием и алюминием) и значительное возрастание  $d_{кр}$ .

Во второй группе находятся сульфаты металлов, разлагающиеся при плавлении или ниже температуры плавления ( $\text{CuSO}_4$ ). При горении смесей этих сульфатов с магнием (алюминием) над поверхностью заряда образуется яркое пламя. Шлаки получаются пористые, рыхлые. По-видимому, горение металла протекает в дымо-газовой фазе, образованной продуктами разложения окислителя. Применение в смеси с магнием вместо  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  его кислой соли  $\text{NaHSO}_4$ , разлагающейся при 320°С, привело к росту скорости с увеличением давления.

Таким образом, различия в зависимости скорости горения от давления смесей магния и алюминия с изученными сульфатами можно объяснить окислением металла в расплаве сульфата или в газообразных продуктах разложения последнего.

Поступила в редакцию  
10/II 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Auflage, Syst. № 27 — Mg, Teil A, S. 313, 1937, В.
2. H. Ellern. Civilian and military Pyrotechnics, N. Y., 1968.
3. В. В. Горбунов, А. В. Васильев, А. А. Шидловский. Изв. вузов СССР. Сер. Химия и хим. технология, 1969, XII, 9, 1171—1174; 1970, XIII, 3.

УДК 536.46 + 662.215.4

### ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ПИКРАТА КАЛИЯ ОТ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

В. В. Жалнин, Ю. С. Кичин  
(Москва)

К изучению горения пикрата калия (вещества, приближающегося по своим свойствам к инициирующим ВВ и обладающего высокой скоростью горения) обращались многие исследователи.

Подробно изучена зависимость скорости горения от давления [1, 2]. В работе [1] исследовано влияние плотности и дисперсности.

В данной работе изучалась зависимость скорости горения  $u$  пикрата калия от начальной температуры  $T_0$ .

Пикрат калия получали обычным способом, добавляя поташ к раствору пикриновой кислоты в воде. Затем кристаллы высушенного вещества растирались в агатовой ступке до размера  $\sim 50$  мк и прессовались в латунные стаканчики  $d=8$  мм до относительной плотности  $\delta=0,98-0,99$ . Опыты проводились в бомбе постоянного давления в азоте. Скорость горения измерялась с помощью пьезодатчика давления.

Зависимость скорости горения от начальной температуры характеризуют температурным коэффициентом скорости горения:

$$\beta = \frac{d \ln u}{d T_0} \text{ 1/град.} \quad (1)$$

Если горение протекает в узкой зоне в газовой или конденсированной фазе, то температурный коэффициент можно представить в виде

$$\beta = \frac{E}{2 R T_{\text{эфф}}^2}, \quad (2)$$

где  $E$  — энергия активации;  $R$  — газовая постоянная;  $T_{\text{эфф}}$  — температура в зоне, определяющей скорость горения. Отсюда видно, что чем ниже  $T_{\text{эфф}}$ , тем выше  $\beta$ , и наоборот.

Рассмотрим результаты опытов. В таблице и на рисунке приведены средние значения скоростей горения и температурных коэффициентов скорости горения. В согласии с результатами работ [1, 2] при увеличении давления скорость горения пикрата калия сначала возрастает, затем (при некотором давлении  $p_*$ ) проходит через максимум и начинает уменьшаться по мере дальнейшего роста давления (в изученной нами области давления  $p \leq 40$  атм). При  $T_0=20^\circ\text{C}$  значение  $p_*$  составляло 6 атм, что совпадает со значением  $p_*$  в [1, 2]<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Однако значение  $u_{\text{max}} = u/p_*$  в нашей работе (72 мм/сек) было выше, чем в работе [1] ( $u_{\text{max}} = 70$  мм/сек) и работе [2] ( $u_{\text{max}} = 61$  мм/сек). Возможно, что это связано с различной дисперсностью пикрата калия.