

ясным механизм срыва пламени при дальнейшем перемещении скачка вверх по потоку, хотя можно предположить, что воздействие потока воздуха за скачком приводит к сильному изменению структуры зоны рециркуляции, ее разрушению и обеднению горючим.

Поступила в редакцию 1/XII 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Чжен. Отрывные течения. М.: Мир, 1973.
2. В. А. Константиновский, С. С. Воронцов, П. К. Третьяков.— В кн.: Аэрофизические исследования. Вып. 6. Новосибирск, 1976.
3. М. А. Амелина, С. С. Воронцов. Всесоюз. симпозиум по методам аэрофизических исследований. Тез. докл. Новосибирск, 1976.
4. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. М.: ИЛ, 1959.

О ГОРЕНИИ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ

А. П. Глазкова, А. В. Савельев
(Москва)

О горении неорганических соединений известно значительно меньше, чем органических. В работе [1] есть указания о способности к горению бихромата аммония, а в [2—4] изучалось горение моно-, би- и трихромата аммония при низких давлениях и в манометрической бомбе. Показано, что би- и трихромат аммония способны к горению уже при атмосферном давлении, в то время как монохромат в манометрической бомбе сгорал лишь частично. В работе [5] горение солей аммония изучено до давления $p = 40$ МПа с целью проверки предположения об определяющей роли в формировании скорости горения величины окислительно-восстановительного потенциала. Предполагается, что все соли хромовой кислоты должны гореть с одинаковой скоростью, так как значение E_0 при переходе $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$ составляет одну и ту же величину, равную 1,33. Известно также [6], что бихромат аммония не чувствителен к удару и трению и не способен к детонации.

В настоящей работе горение аммониевых солей хромовой кислоты исследовано в диапазоне давлений $0,1 \div 100$ МПа и более детально. Изучение горения подобных соединений представляет интерес прежде всего ввиду простоты их строения. Они содержат в молекуле в качестве горючего элемента водород; при полном сгорании аммониевых солей хромовой кислоты образуются лишь азот, вода и Cr_2O_3 . Особенно интересен в этом отношении бихромат, имеющий нулевой кислородный баланс. Следует также отметить, что соли и окислы хрома известны, как наиболее эффективные катализаторы горения нитрата аммония и смесей на его основе [7—9]. Таким образом, аммониевые соли хромовой кислоты содержат в своей молекуле наряду с горючим и окислителем и катализатор горения. Исследование процесса горения этих солей представляет также интерес для выяснения роли хрома при окислении аммиака.

В качестве объекта исследования выбраны моно-, би-, три- и тетра-хромат аммония¹. Указанные соли полидисперсны, для бихромата аммония изучено также влияние размера частиц на закономерности его горения.

Опыты проводились в бомбе постоянного давления по методике, разработанной и описанной в [10]. При атмосферном давлении скорость го-

¹ Монохромат и бихромат марки ч. д. а. Три- и тетрахромат аммония любезно предоставлены нам А. И. Лесниковичем и К. К. Коваленко, которым авторы выражают свою глубокую признательность.

Таблица 1

Δ , мкм	δ , кг/м ³	u_m , кг/(м ² ·с)	Характер горения
<63	1180	0,73	Равномерное
	1130	0,64	Пульсирующее, с выбросом части вещества из трубки
<100	1140	2,40	То же
	1080	1,60	Равномерное
Непросеянный	1100	0,36	»
	1270	0,48	С выбросом части вещества

рения определялась в стеклянных трубках внутренним диаметром 0,017—0,03 м с толщиной стенок 0,001 м, плотность образцов (δ) в этом случае составляла 1200—1300 кг/м³.

В табл. 1 представлены данные по влиянию размера частиц Δ на скорость горения бихромата аммония при атмосферном давлении в стеклянных трубках. Время горения определялось секундомером. Как видно из таблицы, скорость горения бихромата аммония проходит через максимум при $\Delta < 100$ мкм. Горение в отдельных опытах протекало в пульсирующем режиме и сопровождалось выбросом части несгоревшего вещества из трубки, этим и объясняется разброс в скоростях горения в параллельных опытах.

На рис. 1 представлены данные по зависимости скорости горения от давления для бихромата аммония. Видно, что в отличие от опытов при атмосферном давлении практически во всем изученном диапазоне давлений с большей скоростью горел мелкодисперсный бихромат аммония. К сожалению, в работах [3—5] не указан размер частиц солей аммония,

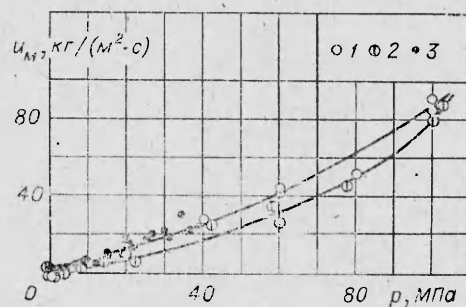


Рис. 1. Зависимость скорости горения бихромата аммония от давления.

1 — $\Delta < 63$ мкм, $\delta_{отн} = 0,92$; 2 — $\Delta < 100$ мкм, $\delta_{отн} = 0,90$; 3 — данные работы [5].

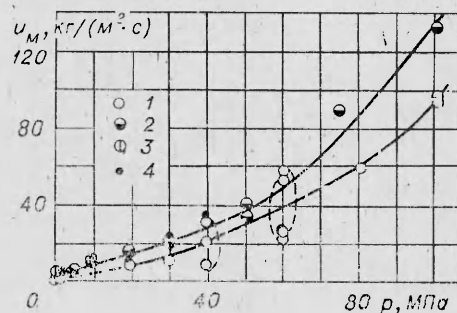


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления полидисперсных би- (1) и трихромата аммония (2), $\delta_{отн} = 0,98$.

— — — линия соединения значений скоростей горения, полученных в одном опыте; 3, 4 — данные для трихромата из работ [3 и 5] (до 40 МПа) соответственно.

скорости горения бихромата аммония из работы [5] совпадают² с нашими данными для бихромата с $\Delta < 63$ мкм. Если сравнить скорость горения бихромата аммония в манометрической бомбе [3] с полученными при среднем давлении 36 МПа, то она в 1,5—2 раза больше, чем в бомбе постоянного давления.

На рис. 2 представлены кривые $u_m(p)$ для полидисперсных би- и трихромата аммония. Во всем изученном диапазоне давлений трихромат горел с большей скоростью. Остановимся на некоторых особенностях горе-

² К сожалению, чтобы провести сравнение наших данных с литературными, пришлось переносить точки с рисунка из работы [5], поскольку расчет скоростей горения по уравнению, приведенному в [11], дает значения скоростей горения бихромата аммония на порядок меньше. По-видимому, авторами [11] при расчете уравнения горения допущена опечатка.

Т а б л и ц а 2

Соль	Кислородный баланс, %	v , м ³ /кг	Q_p , кДж/кг	T_p , К	Количество Cr_2O_3 , %	u (10 МПа), кг/(м ² ·с)	B	v	p , МПа	Примечание
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	-15,7	0,682	2215	1775	34,2	—	—	—	—	В трубках с $d = 0,017$ м не горит при $p = 0,1 \div 100$ МПа
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0	0,444	1317	1600	60,0	4,0	0,0000498	1,75	20—100	Непросаян, $\Delta \sim 1000$ мкм
						4,5	0,014	0,858	0,1—5,0	$\Delta < 100$ мкм
						4,5	0,217	0,158	5,0—20	$\Delta < 100$ мкм
						4,5	0,0000533	1,726	20—100	$\Delta < 100$ мкм
						5,6	0,016	0,773	0,1—10	$\Delta < 63$ мкм
5,6	0,00294	1,15	10—100	$\Delta < 63$ мкм						
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$	+6,8	0,400	711	900	64,7	9,6	0,256 0,0000128	0,80 1,99	5,0—50 50—100	Полидисперсный »
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$	+10,6	0,320	418	690	67,2	—	—	—	—	Не горит даже при $p = 100$ МПа

ния полидисперсного бихромата аммония. Так, при $p \leq 20$ МПа горение протекает беспламенно, поэтому этот участок кривой проведен штриховой линией. Образцы с насыпной плотностью в стеклянных трубках горели беспламенно в диапазоне давлений $0,1 \div 100$ МПа. При $p = 40$ и 60 МПа горение протекало с различными по высоте образца скоростями. Поскольку относительная плотность образцов в этих опытах составляла $0,98$, объяснить увеличение скорости горения проскоком его в глубь образца не представляется возможным. Отсутствие проскоков фиксируют и фотографии горения. На фоторегистрограммах опытов по горению бихромата аммония с различным размером частиц видно, что с уменьшением размера частиц пламя из «полосатого» становится более однородным и ярким. Образовавшемся полос переменной яркости характеризуется и пламя горения трихромата аммония. Как отмечалось в [9], полосы в пламени веществ с добавками солей хромовой кислоты обусловлены летящими раскаленными частицами окиси хрома, образующейся при горении.

В отличие от данных, приведенных в [4], монохромат аммония ни в стеклянных трубках диаметром $0,017$ м, ни в плексигласовых трубках диаметром $0,007$ м не горел в диапазоне давлений $0,1 \div 100$ МПа. Аналогичная картина наблюдалась и для тетрахромата аммония.

Посмотрим, есть ли взаимосвязь между скоростью горения и термодинамическими параметрами изученных соединений и характеристиками распада. В табл. 2 представлены расчетные³ термодинамические характеристики солей, значения B и v в уравнении горения ($u_m = Bp^v$), скорость горения при $p = 10$ МПа и указан интервал давлений, в котором это уравнение выполняется.

Остановимся на влиянии размера частиц на скорость горения. Полученная зависимость отличается от таковой для других солей аммония, например перхлората. В последнем случае с наибольшей скоростью горел полидисперсный⁴ перхлорат аммония [12].

³ Расчеты проведены в предположении, что при горении бихромата образуются азот, вода и окись хрома, дополнительно свободный кислород при горении три- и тетрахромата и водород — в случае монохромата.

⁴ В наших опытах кривая $u_m(p)$ для полидисперсного бихромата идет ниже других при $p \leq 20$ МПа и между кривыми для бихромата с размером частиц < 63 и < 100 мкм при $p = 30 \div 90$ МПа.

Для солей хромовых кислот не только скорость горения, но и состав продуктов распада зависит от размера частиц [13], а также от содержащегося кислотного остатка. Так, отношение количества образующегося аммиака к общему количеству азота падало от моно- к трихромату [14], а это означает, что полнота распада, напротив, возрастает от моно- к трихромату. Этот факт может быть объяснен, по нашему мнению, отрицательным кислородным балансом монохромата, поэтому весь аммиак не может быть превращен в азот и воду. Показано также, что продукты разложения (вода и аммиак) тормозят разложение [15].

Поскольку разложение монохромата начинается с быстрого выделения аммиака [13], отсутствие горения этой соли, возможно, связано с автоторможением горения аммиаком по механизму, описанному для других солей аммония [9], поскольку из-за недостатка кислорода он может остаться неокисленным.

Энергия активации при распаде солей хромовой кислоты составляет 167, 205 и 142 кДж/кг для моно-, би- и трихромата соответственно [14], и в этом отношении определенный параллелизм между горением и распадом наблюдается: как видно из рис. 2, трихромат горит быстрее бихромата. С ростом давления различия в скоростях горения уменьшались. Так, при $p = 5$ МПа отношение скоростей горения трихромата и бихромата составило 2,8, а при $p = 100$ МПа — 1,4.

Если же сопоставить теплоты и скорости горения, то здесь (см. табл. 2) взаимосвязи нет: при вдвое меньшей теплоте горения трихромат горел быстрее бихромата. В этом пламе не подтверждается и предположение работы [5] об определяющей роли окислительно-восстановительного потенциала в формировании скорости горения.

При одном и том же значении E_a моно- и тетрахромат не горели вообще, а трихромат горел быстрее бихромата. Так, при $p = 10$ МПа $u = 4,0 \div 5,6$ кг/(м²·с) (в зависимости от размера частиц) для бихромата и 9,6 кг/(м²·с) — для трихромата⁵. Неспособность к горению тетрахромата аммония обусловлена, по-видимому, чрезмерно низкой теплотой горения, составляющей 418 кДж/кг.

Механизм горения можно будет рассматривать, когда будут полученные данные о составе продуктов горения. Предположение работы [3] о том, что ведущей реакцией является экзотермическое газофазное окисление аммиака кислородом, образовавшимся при распаде Cr_2O_3 , нельзя считать доказанным, поскольку процесс распада указанных солей может протекать не сразу через образование Cr_2O_3 , а через промежуточную стадию, включающую, например, образование при распаде Cr_2O_5 [15]. Согласно [16], на первой стадии распада бихромата аммония при 240°C образуется $Cr_2O_5 \cdot NH_3$. Установлено также образование закиси азота [17], которая является более активным окислителем, чем кислород.

Что касается каталитической роли хрома при окислении аммиака, то имело катализом и можно объяснить способность к горению би- и трихромата аммония и отсутствие этой способности у нитрата аммония. По нашим данным, последний не способен к горению в условиях бомбы постоянного давления даже при $p = 100$ МПа [18] при теплоте горения 1580 кДж/кг (большей, чем у бихромата аммония). В присутствии солей шестивалентного хрома он приобретает эту способность уже при атмосферном давлении.

В заключение остановимся на законе горения изученных солей. Как видно из рис. 1, 2 и табл. 2, горение всех изученных солей характеризуется высокими значениями ν ($\nu > 1$) для полидисперсного бихромата аммония во всем изученном диапазоне давлений, а для тонкодисперсного бихромата и трихромата аммония $\nu > 1$ в области давлений выше 10—50 МПа.

⁵ Такое же значение u_m получается и при расчете ее по уравнениям горения работы [11]. Как видно из рис. 2, для трихромата аммония полученные нами данные совпадают с представленными в работах [5, 11] до 40 МПа.

Для бихромата аммония значение B (условно — доля реакций, протекающих в конденсированной фазе) возрастает по мере уменьшения размера частиц, что может свидетельствовать о том, что реакция, определяющая скорость горения, протекает в конденсированной фазе.

Поступила в редакцию 3/XI 1982,
после доработки — 26/IV 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Jager, G. Kruss, Ber., 1889, 22, 2034.
2. А. Ф. Капустинский, А. А. Шидловский. Известия сектора платины. Вып. 30, 31, 1955.
3. А. А. Шидловский, С. А. Оранжевев. ЖПХ, 1953, 26, 1, 25.
4. А. А. Шидловский. Известия вузов. Химия и химическая технология. 1960, 3, 3, 405.
5. А. Е. Фогельзанг, В. Я. Аджемян, Б. С. Светлов. Докл. АН СССР, 1971, 199, 6, 1296.
6. H. Kast. Z. schiess- u. sprg., 1927, 22, 6.
7. J. Taylor. Ind. Chem., 1948, 24, 289.
8. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 1952, 86, 4, 801.
9. А. П. Глазкова. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
10. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
11. А. Е. Фогельзанг, В. Я. Аджемян, Б. С. Светлов. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
12. R. Friedman, R. G. Nugent, K. E. Rumbel a. o. 6-th Symp. (Intern.) on Combustion. Reinhold, 1957.
13. B. V. Erofeev. — In: Reactivity of Solids/Ed. de Boer. Elsevier. Amsterdam, 1961.
14. Fischbeck, Spingler. Zeit. anorg. Chem., 1938, 235, 183; 1939, 241, 209.
15. D. Taylor. J. Chem. Soc., 1955, 1033.
16. B. Maneu, D. J. Apers, P. C. Capron. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 9, 2857.
17. Д. Янг. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969.
18. А. Р. Glaskova. Explosifs, 1967, 1, 5.

О РОЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ПХА

Г. В. Иванов, В. Г. Сурков, Л. Н. Кармадонов, А. М. Викторенко
(Томск)

При горении бинарных смесей перхлората аммония (ПХА) с металлами частицы последних сгорают в факеле, так как температуры плавления и воспламенения большинства металлов выше температуры поверхности горения (~ 720 К).

Легкоплавкие металлы ($T_{пл} < 720$ К) в прогретом слое к-фазы будут расплавлены, при этом возникает вероятность реакций их расплава с ПХА, что может оказать существенное влияние на процесс горения смесей. Этот вопрос в литературе не освещен, что и послужило основанием для постановки данной работы.

В экспериментах использованы порошки Pb, Sn, Cd, In, имеющие $T_{пл}$ много ниже температуры поверхности горения чистого ПХА (см. таб.

Металл	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, К	$T_{ки}$, К	$T_{ки2}$, К	$Q \cdot 10^{-6}$ Дж/кг
In	7,28	429,4	2273	3573	3,18
Sn	7,29	504,9	2533	2123	1,18
Cd	8,65	593,3	1038	1832	1,13
Pb	11,34	590,4	2026	1789	0,616

Примечание. Q — теплота сгорания стехиометрических смесей ПХА с порошками металлов, измеренная по стандартной методике на калориметре КЛ-1; $T_{ки}$ — температура кипения металла; $T_{ки2}$ — температура кипения окисла.