

**КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*Г. Б. Манелис, А. В. Процин,  
Ю. И. Рубцов, В. А. Струнин, А. С. Штейнберг*  
(Москва)

Исследованию реакции разложения перхлората аммония при высоких температурах ( $t > 300^\circ\text{C}$ ) посвящен ряд работ [1—3]. Однако данные, полученные различными авторами, противоречат друг другу, в ряде случаев носят полуколичественный, а иногда и просто качественный характер. На основании полученных результатов было сделано предположение о смене механизма реакции термического разложения перхлората аммония при температурах выше  $350^\circ\text{C}$  [2]. Высокотемпературное разложение перхлората аммония вызывает интерес с различных точек зрения. Количественные данные по кинетике термического разложения при высоких температурах необходимы для понимания механизма горения систем, содержащих  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Кроме того, возможность смены механизма при высоких температурах и исследование механизма высокотемпературных реакций является важным аспектом теории реакций в твердой фазе.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Изучение кинетики термического распада перхлората аммония проводилось на автоматических термовесах АТВ-2 [4], по газовыделению и методам линейного пиролиза [5]. Технический  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  предварительно дважды перекристаллизовывался из дистиллированной воды, сушился при  $90\text{—}100^\circ\text{C}$  и растирался в агатовой ступке. Для опытов отбиралась фракция с размером частиц  $50\text{—}100\mu$ . Весовые опыты проводились «на воздухе» в стаканчиках из стекла «пирекс» при навесках 50 и 100 мг. Вес стаканчиков 140—170 мг. Время прогрева вещества измерялось дифференциальной термопарой и составляло около 3 мин. В работе [1] было показано, что 300—400 мм азота в реакционном сосуде полностью подавляют сублимацию перхлората аммония. Замена азота кислородом не изменяет скорости реакции, поэтому при проведении реакции на воздухе под нормальным атмосферным давлением возгонка перхлората аммония на холодные части системы не должна происходить. Для проверки этого при  $390^\circ\text{C}$  был проведен опыт в пробирке с длинным отростком, выходящим за пределы печи и имеющим холодные стенки. Следов сублимации перхлората аммония обнаружено не было.

Ранее [6] были опубликованы результаты изучения кинетики термического распада перхлората аммония при температурах  $200\text{—}280^\circ\text{C}$ . В этой области температур он распадается только на 30—35%, после чего реакция сильно замедляется и далее идет с относительно малой ско-

ростью. При более высоких температурах глубина разложения  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  в первой стадии начинает уменьшаться, при  $320^\circ\text{C}$  она составляет только 5—10%. При этом начальная скорость реакции растет гораздо быстрее, чем самоускорение процесса (энергии активации 30 и 18,1 ккал/моль соответственно), автокаталитический характер реакции становится все менее заметным. При температуре выше  $300^\circ\text{C}$  время реакции в первой стадии сравнимо со временем прогрева и поэтому с помощью весовой методики исследовать кинетику реакции в этой стадии не удается. При рассмотрении кинетических кривых, полученных другими авторами, например в работе [3], можно видеть, что скорость реакции в течение первых 10% разложения много выше и реакция на этом участке не описывается уравнениями, предлагаемыми для последующих стадий распада.

Скорость реакции во второй стадии также возрастет, и поэтому становится возможным исследовать термический распад перхлората аммония до полного его разложения. Кинетические кривые, полученные на весах АТВ-2, показаны на рис. 1. Хорошо видно, что после первой стадии реакции скорость процесса практически не зависит от глубины превращения на значительной части кинетической кривой и лишь в конце процесса она начинает падать. Поэтому формально скорость реакции при  $\eta=0,1-0,3$  может быть описана уравнением нулевого порядка:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_3.$$

Как было показано в работе [7], каталитическая реакция, протекающая в системе со значительным изменением объема, формально может быть описана как реакция нулевого порядка. Можно предполагать, что именно так протекает разложение перхлората аммония в нашем случае.

Таблица 1

$T, ^\circ\text{C}$	320	330	340	350	360	370	380	390	260	270	280	290	300	305
$k_3 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$	0,67	0,93	1,3	2,2	3,7	5,2	7,6	12,8	0,023	0,059	0,12	0,24	0,25	0,4

Величина  $k_3$  равна тангенсу угла наклона кинетической кривой на ее прямолинейном участке. В табл. 1 приведены полученные таким образом значения  $k_3$ . Там же приведены значения  $k_3$  для более низких температур, полученные из скоростей реакции после разложения 30% вещества. Так как скорость реакции в таких условиях мала, точность определения невелика. Зависимость значений константы скорости от температуры имеет вид

$$k_3 = 5,8 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{32500}{RT}\right) \text{ сек}^{-1}.$$

Изучение начальной стадии реакции разложения перхлората аммония проводилось при температурах  $395-453^\circ\text{C}$  на установке, в которой порошок вещества разлагался на нагревательной пластине из нихрома. Во избежание разогрева в веществе порошок мелкодисперсного перхлората аммония ( $\sim 10\mu$ ) рассыпался по поверхности тонким равномерным слоем. Через пластину пропускался электрический ток, который за короткое время ( $\sim 2 \text{ сек}$ ) нагревал вещество до требуемой температуры. Затем автоматически включался рабочий ток, заранее подбирившийся таким, чтобы обеспечить постоянство температуры в ходе опыта. За

короткое время (до  $\sim 2$  мин) температура пластины менялась не более чем на  $1^\circ$ . Пластина с веществом была заключена в стеклянный сосуд с мембранным датчиком давления (типа бурдон), который обеспечивал непрерывную запись кривой прироста давления с помощью осциллографа.

Навеска перхлората аммония составляла 10 мг. Для защиты от катализирующего действия материала пластины между нею и веществом помещалась слюдяная подложка.

Для подавления сублимации в приборе создавалось начальное давление азота в 200 мм рт. ст. Несмотря на это, к концу опыта на стенках прибора наблюдался значительный налет сублимата, количество которого составляло 50—70% от исходной навески.

Количество газообразных продуктов, по давлению которых следили за кинетикой разложения, составляло 0,7 моля на 1 моль перхлората аммония. Глубина разложения вычислялась как отношение текущего прироста давления к приросту давления, завершающему начальную быструю стадию.

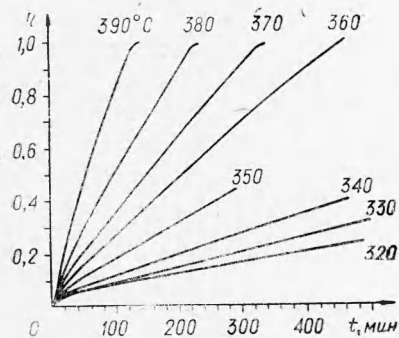


Рис. 1. Кинетические кривые термического распада перхлората аммония.

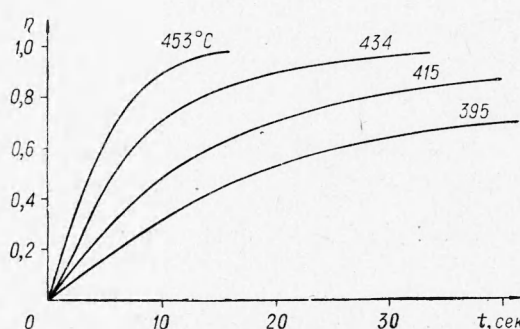


Рис. 2. Кинетические кривые термического распада перхлората аммония при 395—453°С (первая стадия).

Полученные кинетические кривые (рис. 2) характеризуются быстрой начальной скоростью газовыделения, за которым следует очень медленное нарастание давления. Количество неразложившегося вещества на пластине к этому моменту оставалось еще значительным. Кинетика начальной быстрой стадии описывается уравнением реакции первого порядка. Значения констант приведены в табл. 2.

Таблица 2

$T, ^\circ\text{C}$	395	415	434	453
$k \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$	3,8; 3,2	6,4; 6,1	12,1; 11,7	23,0; 21,6

Зависимость константы реакции от температуры имеет вид

$$k_1 = 10^{9,0} \exp(-32000/RT) \text{ сек}^{-1},$$

что практически совпадает с величиной  $k_1$ , полученной в работе [6] при температурах 200—280°С.

Термическое разложение ПХА при повышенных температурах изучалось также методом линейного пиролиза [8]. Линейным пиролизом (ЛП) принято называть стационарное одномерное распространение

фронта химической реакции в конденсированном веществе. Образец вещества прижимается с постоянной силой  $W$  к нагревательному элементу (пластине или массивному блоку), температура которого  $T_0$  в месте контакта с веществом поддерживается постоянной. По мере разложения образец движется навстречу нагревателю с постоянной скоростью  $u$ , равной скорости линейного разложения вещества. Связь между этой величиной и температурой нагретой поверхности вещества  $T_s$  определяется совокупностью кинетических констант ведущей стадии реакции разложения, теплофизических характеристик вещества и параметров образца с окружающей средой [5, 9].

Экспериментальные установки, использованные в настоящей работе, подобны описанным в литературе [10—11]. Опыты проводились при атмосферном давлении и под вакуумом в интервале температур  $T_0 = 280\text{--}1000^\circ\text{C}$  на плоских образцах ( $3 \times 18 \times 20$  мм). Для расчета величины критерия теплообмена Био часть экспериментов в области  $400^\circ\text{C}$  была выполнена на более широких образцах ( $6 \times 20 \times 20$  мм) с использованием датчика теплового потока<sup>1</sup>, помещаемого между веществом и нагревателем.

В работе использовался технический  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , спрессованный до плотности  $1,92$  г/см<sup>3</sup>. Сравнительные опыты, проведенные с дважды перекристаллизованным веществом, показали, что результаты по скоростям пиролиза находятся в пределах разброса экспериментальных точек.

Небольшая серия экспериментов была проведена при давлении в окружающей среде  $P_\infty = 30$  атм.

Основные результаты экспериментов, представленные в координатах  $\lg u \text{--} (T_0 \text{ } ^\circ\text{K})^{-1}$ , приведены на рис. 3 и 4. В процессе опытов было установлено, что пиролиз  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  в зависимости от величины температуры  $T_0$  протекает в двух качественно различных режимах. При  $T_0 < 500\text{--}550^\circ\text{C}$  реализуется стационарное линейное разложение вещества<sup>2</sup>. В этих условиях величина давления  $W/S$ , прижимающего образец к нагревателю, не оказывает существенного влияния на скорость ЛП. Скорость линейного разложения в этом режиме зависит от природы материала нагревательного элемента, находящегося в контакте с разлагающимся веществом, что свидетельствует о каталитическом воздействии некоторых металлов (или их окислов) на пиролиз  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  в условиях, когда вещество не отделено от поверхности нагревателя инертной подложкой или слоем газообразных продуктов разложения. Так, при одинаковых значениях величины  $T_0$  на пластинах из нержавеющей стали и платины перхлорат аммония пиролизуется значительно быстрее, чем на алюминиевой или слюдяной поверхностях. В условиях вакуума ЛП  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  в этом режиме протекает в 2–4 раза быстрее, чем при атмосферном давлении.

При температурах нагревателя  $T_0 > 500\text{--}550^\circ\text{C}$  процесс происходит во втором режиме, характерной особенностью которого является горение газообразных продуктов разложения, протекающее вблизи пластины и не прекращающееся даже в условиях вакуума. Поскольку сам процесс пиролиза идет при этом со скоростями  $0,1$  мм/сек и более, тол-

<sup>1</sup> Датчик теплового потока — «пояс Шмидта» — представляет собой сэндвич из монокристаллической слюды ( $20 + 150 + 20$  мк), снабженный дифференциальной платино-платинородиевой микротермопарой.

<sup>2</sup> Следует заметить, что, как показывает оценочный расчет, проведенный по мегодике Кэнтрелла [11], при скоростях ЛП порядка  $5 \cdot 10^{-2}$  мм/сек и менее, соответствующих этой области, температурный перепад между нагревателем и поверхностью вещества весьма мал, т. е.  $T_s \approx T_0$ .

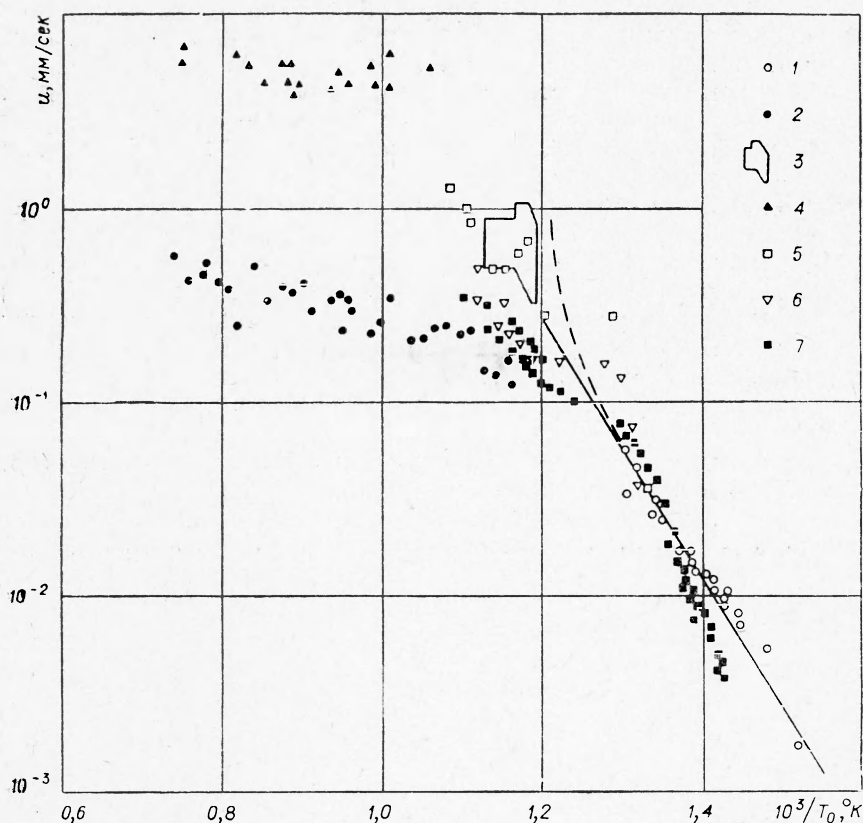


Рис. 3. Линейный пиролиз  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  на металлической поверхности (нержавеющая сталь 1X18H9T).

1 — ЛП в негорящем режиме,  $W/S=1 \text{ атм}$ ,  $P_\infty=1 \text{ атм}$ ; 2 — ЛП с горением,  $W/S=1 \text{ атм}$ ,  $P_\infty=1 \text{ атм}$ ; 3 — ЛП с горением,  $W/S=10 \text{ атм}$ ,  $P_\infty=1 \text{ атм}$ , в очерченной области 36 точек; 4 — ЛП с горением,  $W/S=1 \text{ атм}$ ,  $P_\infty=30 \text{ атм}$ ; 5 — данные [12]; 6 — данные [13]; 7 — данные [14].

щина газовой пленки становится значительной, и величина прижимающего усилия оказывает существенное влияние на скорость ЛП (см. рис. 3, точки 2 и 3). Хотя точки, полученные при большом давлении, прижимающем образец, во втором режиме, в общем удовлетворительно ложатся на прямую, проведенную по точкам, соответствующим низкотемпературному ЛП, следует ожидать, что в связи с эффектом газовой пленки истинные значения температуры поверхности вещества  $T_s$  будут при столь больших скоростях несколько меньше соответствующих значений  $T_0$ , т. е. линия  $\lg u \div (T_s, \text{°K})^{-1}$  будет иметь тенденцию к искривлению вверх вблизи  $T_s \approx 550 \text{ °C}$  (показано пунктиром). Результаты опытов, проведенных при  $P_\infty = 30 \text{ атм}$  (см. рис. 3, точки 4) в режиме с горением, показывают, что скорость ЛП несколько превышает скорость горения чистого  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  при данном давлении и в интервале  $T_0 = 700\text{—}1000 \text{ °C}$  не зависит от температуры пластины. На рис. 3 нанесены также данные по пиролизу перхлората аммония, полученные в работах Андерсена и Чайкена [12], Коатса [13] и Жуинне [14].

Эксперименты, выполненные с использованием массивного алюминиевого блока — нагревателя (в условиях, исключавших перегрев



поверхности нагревателя) при температурах  $T_0=500\text{--}550^\circ\text{C}$ , соответствующих смене режимов, показали, что линейное разложение быстро переходит из низкотемпературного режима в режим с горением в местах слабого контакта вещества с нагревателем — в этих местах по поверхности образца появляются каверны. Вообще, если образец временно прижать к блоку, нагретому до  $T_0=520\text{--}550^\circ\text{C}$ , а затем слегка отодвинуть, образовав между веществом и блоком зазор, на поверхности  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  мгновенно появляется пламя. По-видимому, в условиях хорошего теплового контакта с теплопроводным и теплоемким блоком реакция в газе не может привести к воспламенению. Заметим, что переход из режима стационарного разложения в режим с горением вообще происходит в условиях, когда давление продуктов равновесной диссоциации  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  становится близким давлению в окружающей среде (1 атм при  $T=550^\circ\text{C}$  [15]). Приведенные факты свидетельствуют о важной роли газофазных процессов равновесной диссоциации при  $T_s \geq 500 - 550^\circ\text{C}$ .

Рассмотрим более подробно режим «низкотемпературного» (280-:-500°C) ЛП. Поскольку давление продуктов равновесной диссоциации  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  при этих температурах много меньше давления в окружающей среде, ЛП вещества целесообразно связывать со скоростью необ-

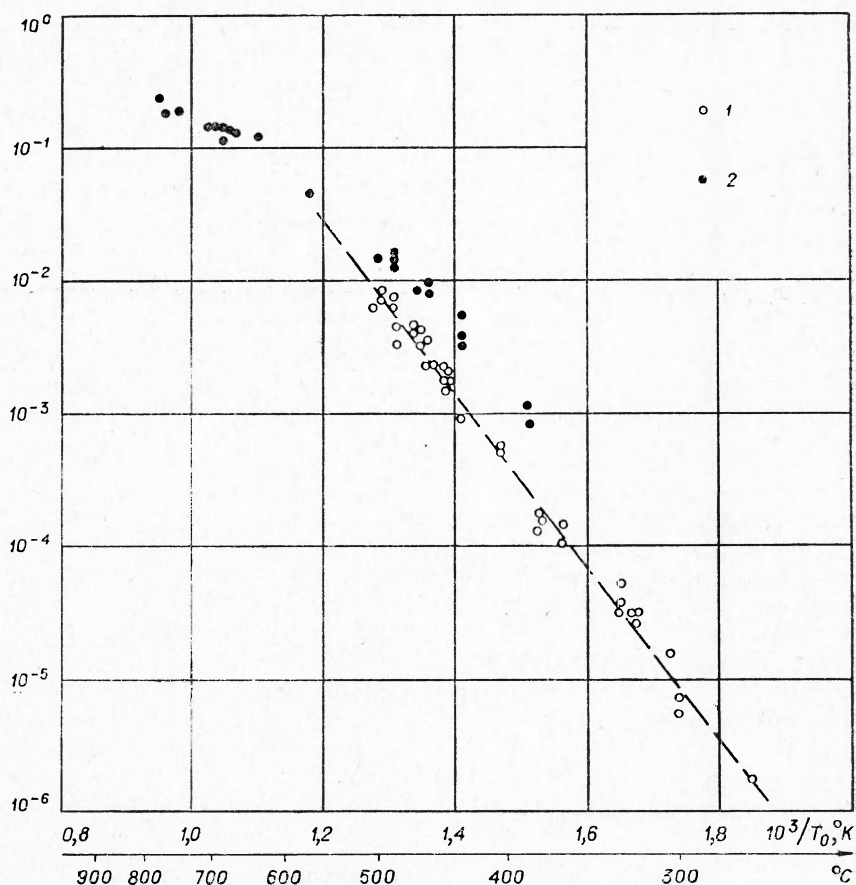


Рис. 4. Линейный пиролиз перхлората аммония на слюдяной подложке,  $W/S=1$  атм.

1 —  $P_\infty = 760$  мм рт. ст. ( $T_0 = T_s$ ); 2 —  $P_\infty = 1$  мм рт. ст.

ратимого разложения в объеме горячего слоя. Для анализа используются данные по ЛП при атмосферном давлении (см. рис. 4, точки 1) на слюдяной подложке<sup>1</sup>, так как в этих условиях исключено каталитическое воздействие материала нагревателя на скорость разложения. Выражение для скорости ЛП, полученное путем обработки данных, приведенных на рис. 4 (прямая), имеет вид

$$u = 2,5 \cdot 10^6 \exp(-30200/RT_s) \text{ мм/сек.} \quad (1)$$

Как показано в работах [5, 9], связь скорости ЛП с кинетикой объемной реакции, протекающей в прогревом слое в зависимости от соотношения между безразмерными критериями, дается следующими выражениями:

$$u = \left\{ \frac{ak_0 RT_s^2}{E(T_s - T_\infty) \pm Q/2c} \right\}^{1/2} \exp(-E/2RT_s) \quad (2)$$

при  $\frac{Bi}{M^2} \ll 1$  и

$$u = \frac{k_0 \delta RT_s^2}{\sqrt{Bi} E(T_s - T_\infty)} \exp(-E/RT_s) \quad (3)$$

при  $\frac{Bi}{M^2} \gg 1$ , где  $Bi = \frac{\alpha \delta}{\lambda}$  — определяющий критерий (Био) тепло-

обмена образца с окружающей средой;  $M = \frac{u \delta}{a}$  — критерий Михельсона;  $T_\infty$  — температура окружающей среды и холодной части образца. Величина критерия Био, рассчитанная по результатам измерения теплового потока с помощью тепломера, для рассматриваемых условий равна 0,3. Соответствующее этому значению соотношение  $Bi/M^2$  для «низкотемпературного» диапазона скоростей разложения ( $u = 10^{-2}$ – $10^{-6}$  мм/сек) значительно превосходит единицу. Следовательно, вычисление эффективных кинетических констант ведущей стадии реакции, обуславливающей полное разложение исходного вещества, реализуемое при ЛП, необходимо проводить по формуле (3).

Отсюда получим:  $E = 30200$  кал/моль,  $k_0 = 5,9 \cdot 10^6$  сек<sup>-1</sup>. Эти значения соответствуют величинам, определенным из анализа кинетических кривых, полученных в опытах по разложению  $NH_4ClO_4$  в изотермических условиях.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные в совокупности с опубликованными ранее [6] позволяют сделать следующие заключения.

Механизм и закономерности реакции термического разложения перхлората аммония в основном сохраняются во всем исследованном диапазоне температур (от 200 до 450–500°C). Об этом свидетельствует постоянство констант скорости реакции термического разложения, полученных при различных температурах и различными методами. Сравнение этих констант показано на рис. 5. Этот вывод согласуется с выводами статьи Джейкобса и Рассел-Джонса [18]. Предположение Биркумшоу и Филлипса [2] о смене механизма, по-видимому, основано на трактовке неполных экспериментальных данных. Это вызвано тем, что,

<sup>1</sup> Толщина подложки  $\sim 5$  мк, вследствие чего температурным перепадом по ней можно пренебречь.

несмотря на постоянную структуру констант скорости  $k_1$  и  $k_3$  во всем диапазоне температур и, следовательно, монотонную зависимость начальной скорости от температуры, предел, при котором происходит резкое торможение реакции, падает от  $\sim 30\%$  (для температур до  $300^\circ\text{C}$ ) до  $5\text{--}10\%$  (при  $t > 300^\circ\text{C}$ ). Такое изменение предела может быть объяснено в рамках постоянства механизма на основании имеющихся данных о влиянии дефектов решетки и роли размножения дислокаций в ходе реакции [16, 17].

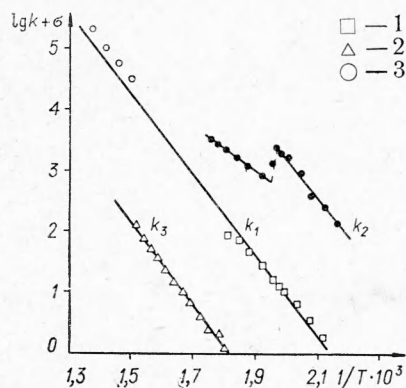


Рис. 5. Зависимость констант скорости термического распада  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  от температуры.

$k_2$  и  $k_1$  (1) — данные работы [6]; 2 — значения  $k_3$  (весовая методика); 3 — значение  $k_1$  (по газовой выделению).

При высоких температурах резко увеличивается подвижность дислокаций и благодаря увеличению пластичности затрудняется их «размножение». Одновременно с реакцией может происходить «отжиг», приводящий к уменьшению числа реакционноспособных мест в ходе процесса. Уменьшение числа реакционноспособных мест приводит к снижению предела «быстрой» начальной реакции и, следовательно, к увеличению доли вещества, которое разлагается в микроблоках. В каждой стадии механизм сохраняется таким же, как и при низких температурах, меняется только количественное соотношение стадий.

Весьма интересным является то, что «в медленной» стадии разложение происходит по нулевому порядку. Химическая природа этого явления в настоящее время не ясна и должна явиться предметом специального исследования.

С точки зрения механизма горения стадийность распада перхлората аммония должна оказывать существенное влияние. Так, по-видимому, реакция в конденсированной фазе определяется параметрами «быстрой» начальной стадии, в то время как в диспергированных частицах — закономерностями «медленной» второй стадии.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика термического распада перхлората аммония по потере в весе и газовой выделению в интервале температур  $320\text{--}453^\circ\text{C}$  (кинетика полного разложения до  $390^\circ\text{C}$ , кинетика начальной быстрой стадии от  $395$  до  $453^\circ\text{C}$ ). Показано, что кинетические параметры реакции ( $k_0$  и  $E$ ) постоянны в широком диапазоне температур ( $200\text{--}450^\circ\text{C}$ ), однако выше  $300^\circ\text{C}$  происходит уменьшение доли вещества, разлагающейся в течение первой, «быстрой», стадии реакции.

2. Экспериментально изучен процесс линейного пиролиза перхло-



рата аммония. При температурах ниже 500—550°C осуществляется стационарное беспламенное разложение. Кинетические константы, определенные из этих экспериментов, соответствуют данным, полученным в изотермических условиях. При температурах выше 500—550°C реализуется режим быстрой газификации  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , сопровождающейся горением продуктов пиролиза.

*Поступила в редакцию  
21/X 1967*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. L. Birumshaw, B. H. Neuman. Proc. Roy. Soc., 1955, **A227**, 228.
2. L. L. Birumshaw, T. R. Phillips. J. Chem. Soc., 1957, 4741—4747.
3. A. K. Galwey, P. W. M. Jacobs. J. Chem. Soc., 1959, 837—844.
4. Л. Н. Гальперин. ЖФХ, 1962, **36**, 10, 2294—2297.
5. А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин. Сб. «Работы по термодинамике и кинетике химических процессов». М.—Л., «Химия», 1966.
6. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов. ЖФХ, 1966, **40**, 4, 770—774.
7. Ф. И. Дубовицкий, Г. Б. Манелис, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1958, **121**, 4.
8. R. D. Schultz, A. O. Dekker. Proceedings of the Firth Symposium (International) on Combustion, 1955, p. 260.
9. А. С. Штейнберг, Н. А. Соколова. Докл. АН СССР, 1964, **158**, 448.
10. M. K. Varsh, W. H. Andersen, K. W. Bills, G. Moe, R. D. Schultz. Rev. Sci. Instr., 1958, **29**, 392.
11. R. H. Cantrell. AIAA J, 1963, **1**, 1544.
12. W. H. Andersen, R. F. Chaiken. ARSJ, 1961, **31**, 1379.
13. R. L. Coates. AIAAJ, 1965, **3**, 1257.
14. M. Ginet. La Recherche Aerospat, 1965, 109, 41.
15. S. Inami, W. Rosser, H. Wise. J. Phys. Chem., 1963, **67**, 1077.
16. А. В. Раевский, Г. Б. Манелис. Докл. АН СССР, 1963, **151**, 4, 886.
17. А. В. Раевский и др. Докл. АН СССР, 1965, **160**, 5, 1136.
18. P. W. M. Jacobs, A. Russel-Jones. AIAAJ, 1967, **5**, 4, 829.