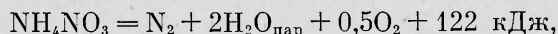


## О ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ НИТРАТА АММОНИЯ С ПОРОШКАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*В. В. Горбунов, А. А. Шидловский*

(Москва)

Физико-химические и взрывчатые свойства смесей нитрата аммония (НА) с порошком алюминия (аммоналы) изучены в [1—3]. Вместо слабо экзотермического разложения нитрата аммония по уравнению



что соответствует тепловыделению 1,52 кДж/г, для стехиометрической смеси имеем



Еще большее количество тепла выделяется при химической реакции

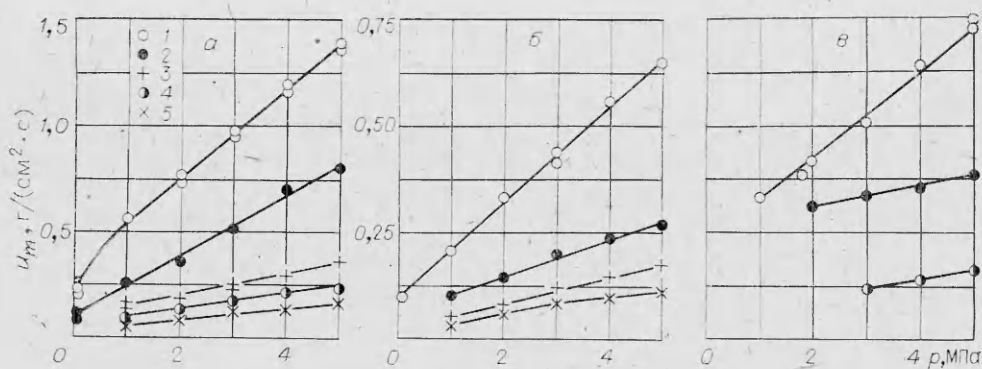


Скорость горения этой смеси при атмосферном давлении и плотности заряда 2 г/см<sup>3</sup> равна 1,6 мм/с [4]. Известно, что НА в чистом виде в бомбе постоянного давления не способен к устойчивому горению даже при давлении 100 МПа [5, 6].

Взрывчатые свойства и процессы горения смесей нитрата аммония с порошками переходных металлов практически не изучались. При добавлении к НА порошков металлов теплота горения состава увеличивается, но меньше, чем при введении алюминия, однако в некоторых случаях сами металлы или продукты их окисления оказывают каталитическое действие на термическое разложение и горение смесей. Ниже приведены результаты экспериментов по горению составов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с порошками меди, никеля и цинка при массовом содержании металлов от 5 до 50%.

Для оценки влияния соединений переходных металлов изучали также горение смесей НА с оксидами Cu, Ni и Zn. Для опытов брали НА марки х. ч. с размером частиц менее 125 мкм, высушенный при пониженном давлении (4—5 кПа) и температуре 50°C. Полидисперсные порошки металлов имели средний размер частиц (по воздухопроницаемости) ~20 мкм. Компоненты смешивали в колбе 2—3 ч до получения внешне однородного порошка. Эксперименты проводили с высокоплотными зарядами (коэффициент уплотнения 0,8—0,9), полученными прессованием под давлением 150 МПа. Оболочкой заряда служили трубочки из органического стекла с внутренним диаметром 7 мм. Для оценки возможного влияния оболочки на скорость горения в отдельных случаях использовали трубочки из силикатного стекла. Определялась зависимость скорости горения смесей  $u_m$  от давления  $p$  в интервале  $p = 0,1 \div 5$  МПа, создаваемого в бомбе постоянного давления сжатым азотом. Для измерения  $u_m$  применяли фоторегистратор или секундомер. Смеси воспламеняли спиралью и промежуточным воспламенением (пиросостав в количестве 0,1 г).

Изучалось горение  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Cu}$  с мольным соотношением компонентов  $\delta = 1 \div 6$ . Скорость горения линейно увеличивалась с повышением давления до 5 МПа (см. рисунок). Состав с минимальным содержанием меди (5%) сгорел только  $p = 5$  МПа с  $u_m = 0,16$  г/(см<sup>2</sup>·с). Материал оболочки не влиял на значение  $u_m$ , однако в силикатных оболочках увеличивалось минимальное давление, при котором наблюдалось горение. Смесь  $2\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{CuO}$  воспламенялась при  $p \geq 1$  МПа только в оболочках из органического стекла. Скорость горения слабо увеличивалась в интервале  $p = 1 \div 5$  МПа и была значительно меньше скорости горения  $2\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Cu}$ .



Влияние давления на скорость горения нитрата аммония с медью и оксидом меди (а), с никелем и оксидом никеля (б) и с цинком (в);  $\delta=1$  (1), 2 (2), 5, 4 (3), 6 (4).  
1—4 — металлы; 5 — оксиды.

Горение  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ni}$  изучали при  $\delta=1 \div 4$  (составы с меньшим содержанием Ni не воспламенялись). Скорость горения в этом случае намного меньше, чем у смесей  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Cu}$ . Горение  $2\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NiO}$  наблюдалось при  $p=1 \div 5$  МПа, причем значение  $u_m$  почти в 2 раза меньше, чем у  $2\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ni}$ . Составы  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Zn}$  обладают наименьшей способностью к горению. Из рисунка в можно определить минимальное давление, при котором они горели. Смесей  $2\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{ZnO}$  и  $15,5\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Zn}$  не воспламенялись при  $p=5$  МПа.

Сопоставление скоростей горения соединений с одинаковым мольным соотношением компонентов показало, что наиболее быстро горят нитраты аммония с медью (см. таблицу). В то же время теплоты горения убывают соответственно уменьшению абсолютного значения  $\Delta H_{298}^0$  оксидов металлов. Для  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{CuO}$   $\Delta H_{298}^0 = -348, -240$  и  $-157$  кДж/моль. Таким образом, смеси с медью имеют наименьшие теплоты горения. По-видимому, более высокая скорость горения в этом случае объясняется химическим влиянием меди (или продуктов ее окисления) на горение или термическое разложение НА. Каталитическое действие меди и ее соединений на горение перхлората аммония известно [5]. Экспериментально показано, что добавка хлорида меди (1) к  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  во много раз увеличивает скорость термического разложения [7]. НА с оксидами металлов из-за малой калорийности горит значительно медленнее смесей НА с металлами. Однако и в этом случае наибольшая скорость горения наблюдается у НА с оксидом меди. Состав  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{ZnO}$  не горел в условиях наших опытов, что согласуется с ингибирующим действием  $\text{ZnO}$  на термическое разложение НА [8].

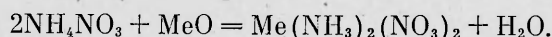
Возможность образования комплексных нитратов переходных металлов в расплаве нитрата аммония отмечалась в [8, 9]. Экспериментальное подтверждение наличия комплексных аминов и нитратов в расплаве НА в присутствии ионов переходных металлов получено спектроскопическим методом в [10]. Горение аминов нитратов меди и никеля изучено в [11]. Можно сопоставить скорости горения этих комплексных соединений и смесей на основе НА, близких по содержанию нитрат-иона и металла. Удобными для сравнения оказались составы  $2\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Me}$ ,

Скорость и теплота горения смесей и комплексных солей

Смеси и соли	Металл		
	Cu	Ni	Zn
$2\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Me}$	0,8/1,76	0,27/2,18	0,38/2,59
$2\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{MeO}$	0,14/1,0	0,11/1,0	(не горит)/0,96
$\text{Me}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$	0,24/1,38	0,18/1,34	0,16/(нет данных)

Примечание. Числитель —  $u_m$ , г/(см<sup>2</sup>·с), знаменатель —  $q$ , кДж/г.

$2\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{MeO}$  и диамины нитратов соответствующих металлов, которые могут получаться в расплаве по реакции



Скорости горения при 5 МПа и расчетные теплоты горения смесей и комплексных соединений приведены в таблице. Видно, что комплексные соединения по теплоте и скорости горения занимают промежуточное положение между смесями нитрата аммония с металлами и оксидами металлов. Так же, как у смесей на основе НА, наибольшая скорость горения наблюдается у комплексного диамина нитрата меди (II).

Поступила в редакцию 27/VI 1984,  
после доработки — 17/X 1984

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Каст. ВВ и средства воспламенения. М.: ОНТИ, 1934.
2. Encyclopedia of Explosives (and related item)/Ed. V. T. Fedoroff. V. 1. N. Y., 1960.
3. С. Б. Ратнер. Горный журнал, 1947, 5, 24.
4. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1973.
5. А. П. Глазкова. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
6. А. Р. Glaskova. Explosifs, 1967, 1, 5.
7. А. А. Шидловский. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1958, 3, 108.
8. Б. Ю. Розман. ЖПХ, 1960, 33, 6, 1258.
9. A. G. Keenan, K. Notz e. a. J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 3168.
10. A. G. Keenan, J. J. Ferrer. J. Phys. Chem., 1972, 76, 20, 2844.
11. В. В. Горбунов, А. А. Шидловский, Л. Ф. Шмагин. ФГВ, 1971, 7, 4, 607.

### НОРМАЛЬНЫЕ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ АММИАКА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

И. В. Андреева, А. И. Эльнатанов  
(Москва)

Исследованию горения смесей, содержащих аммиак, посвящен ряд работ [1—6]. Кроме теоретического значения их результаты могут быть использованы в промышленности и, в частности, в технологическом процессе окисления аммиака кислородом для получения азотной кислоты.

Цель настоящей работы — определение нормальных скоростей  $S_n$  распространения пламени в смесях аммиака с кислородом и с кислородом и азотом при атмосферном и повышенном давлениях  $p$ .

При исследовании зависимости  $S_n(p)$  выбирали составы, которые значительно отличаются от предельных. Благодаря этому стало возможным не учитывать подъем пламени из-за свободной конвекции [7], которая особенно сильно проявляется при малых скоростях распространения пламени вблизи пределов [8].

Опыты со смесями аммиак — кислород — азот проводили в сферическом сосуде диаметром 140 мм. Смесь поджигали в центре сосуда, переплавляя нихромовую проволоку диаметром 0,15 мм. Энергия поджигания составляла 5—10 Дж. Смеси готовили в смесителе и подавали в вакуумированный сосуд, содержание аммиака определяли методом вакуумированных колб [9]. Давление измеряли индукционными датчиками ДД-10 с разными пределами измерений, с индукционным усилителем ИД-2И. Начальные давления  $p_0 = 1$  и  $7 \cdot 10^5$  Па, а температура 293 К.

Результаты определения конечных давлений взрыва  $p_{\max}$  и скоростей нарастания давлений приведены в табл. 1. Видно, что отношение  $p_{\max}/p_0$  для смесей, близких к стехиометрическому составу, превышает значения, характерные для дефлаграционного горения составов горючее — кислород,