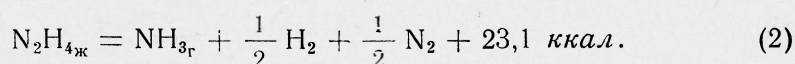
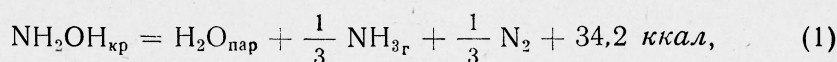


О СПОСОБНОСТИ К ГОРЕНИЮ СОЛЕЙ ГИДРОКСИЛАМИНА И ГИДРАЗИНА

В. В. Горбунов, А. А. Шидловский

(Москва)

Термическое разложение и горение гидроксилamina [1, 2] и гидразина [3—5] могут быть описаны следующими суммарными уравнениями:



Значительная экзотермичность этих процессов обуславливает возможность горения не только NH_2OH и N_2H_4 , но и их водных растворов. Вода при этом играет роль разбавителя, поглощающего тепло [6].

Термохимическая оценка способности к горению солей гидразина кислородсодержащих кислот, анионы которых проявляют окислительные свойства, ранее была дана в работе [7]. При горении гидроксилamin-сульфата, наблюдавшемся экспериментально, предполагалось полное окисление водорода за счет восстановления серной кислоты до SO_2 [8]. Принимая во внимание экзотермичность разложения NH_2OH и N_2H_4 и сравнительно малую теплоту диссоциации их солей, можно ожидать, что способными к горению окажутся также соли кислот, которые не проявляют окислительных свойств. При горении таких солей кислота, так же как и вода при горении водных растворов NH_2OH или N_2H_4 , будет поглощать тепло.

Термохимическая оценка экзотермичности разложения хлоридов и сульфатов NH_2OH и N_2H_4 с учетом уравнений (1) и (2) дана в таблице. При этом учитывалось также, что равновесие в системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ в присутствии HCl или H_2SO_4 резко сместится вправо, вследствие чего свободного водорода (H_2) в продуктах реакции не будет. Там же приведен расчет теплоты разложения $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ при условии, что H_2SO_4 играет роль окислителя. Экспериментальная проверка способности к горению этих солей проводилась при атмосферном давлении. Соль $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ была ч. д. а., остальные — ч. В опытах применялись слабо уплотненные заряды ($\rho = 1,1 \div 1,2 \text{ г/см}^3$) в стеклянных стаканчиках; воспламенение осуществлялось нихромовой проволокой, накаливаемой электроток. Время горения участка заряда длиной 10—15 мм измерялось секундомером. В этой серии опытов находился критический диаметр и линейная скорость горения.

При атмосферном давлении горение $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в стаканчиках диаметром 44 мм устойчиво распространялось, при диаметре заряда 40 мм затухало. Скорость горения была 0,1 мм/сек; пламя при горении отсутствовало, на поверхности заряда появлялся белый твердый остаток (NH_4Cl) и выделялось большое количество HCl в виде белого дыма.

Горение $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ с каталитической добавкой 2% Cu_2Cl_2 наблюдалось при диаметре заряда 7,4 мм; скорость горения увеличилась до 0,25 мм/сек.

$(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ горел в стаканчиках диаметром 45; 39 и 36 мм; скорость горения была соответственно 0,16; 0,10 и 0,07 мм/сек. При

Расчетные термохимические характеристики солей гидроксилamina и гидразина

Соединение	Теплота образования, ккал/моль ($-\Delta H_{298}$)	Продукты разложения (горения)	Теплота реакции разложения	
			ккал/моль	ккал/кг
Гидроксилamin-хлорид $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	75,9 [9]	$\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} + \frac{1}{3} \text{NH}_4\text{Cl}_{\text{кр}} + \frac{2}{3} \text{HCl}_{\text{г}} + \frac{1}{3} \text{N}_{2\text{г}}$	21,7	322
Гидроксилamin-сульфат $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	282,5 [10]	$2\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} + \frac{1}{3} (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_{4\text{кр}} + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{SO}_{4\text{ж}} + \frac{2}{3} \text{N}_{2\text{г}}$	56,9	355
		$4\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} + \text{SO}_{2\text{г}} + \text{N}_{2\text{г}}$	18,6	116
Гидразинхлорид* $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$	87,8 [9]	$\frac{4}{3} \text{NH}_4\text{Cl}_{\text{кр}} + \frac{2}{3} \text{HCl}_{\text{г}} + \frac{1}{3} \text{N}_{2\text{г}}$	26,9	226
Гидразинсульфат* $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	231,6 [10]	$\frac{2}{3} (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_{4\text{кр}} + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{SO}_{4\text{ж}} + \frac{1}{3} \text{N}_{2\text{г}}$	21,5	164

* Если в качестве продуктов реакции вместо $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{кр}}$ или $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_{4\text{кр}}$ принять $\text{NH}_3_{\text{г}} + \text{HCl}_{\text{г}}$ (или $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ж}}$), то реакции разложения этих солей гидразина будут эндотермическими.

уменьшении диаметра заряда до 34 мм горение прекращалось после сгорания слоя высотой 6—8 мм. На поверхности заряда $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ при горении образуется слой расплава, как бы кипящий вследствие прохождения газообразных продуктов горения. По окончании горения расплав застывает в белую массу, расплывающуюся при хранении на воздухе и состоящую из $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, H_2SO_4 и H_2O . Соли гидразина (хлорид и сульфат) не горели при $p=1$ атм и диаметре заряда 56 мм.

Вторая серия опытов проводилась в манометрической бомбе объемом 66 см³. Мерой способности к горению служила минимальная навеска воспламенителя — черного пороха, при которой происходило воспламенение и сгорание основного заряда. Из солей при давлении прессования 1500 кг/см² изготовлялись шашки весом 12 г и диаметром 22 мм с относительной плотностью 0,89 ÷ 0,94.

На рис. 1 изображены кривые $p-\tau$ горения $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ и $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Воспламенение и горение зарядов этих солей происходило при навесках черного пороха 1,0 и 0,5 г; от 0,3 г пороха заряды не воспламенялись. Время горения зарядов обеих солей примерно одинаково, максимальное давление в случае хлорида несколько выше. После сгорания $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в бомбе оставалось 1,9—2,5 г пористого белого остатка, почти целиком состоявшего из NH_4Cl . Расчет по уравнению разложения $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (см. таблицу) дает вес остатка NH_4Cl 3,2 г; некоторое количество NH_4Cl терялось в объеме бомбы или в виде NH_3 и HCl , удалявшихся с газообразными продуктами горения. В газообразных продуктах горения, освобожденных от HCl пропусканием через ловушку с

раствором щелочи, содержалось более 80% азота, а водород отсутствовал.

После сгорания $(\text{NH}_2\text{OH})\text{H}_2\text{SO}_4$ оставалась застывшая полупрозрачная масса, вес которой 2,6—2,8 г был близок к расчетному для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 3,3 г. В газообразных продуктах горения содержалось небольшое количество (около 0,2 г) SO_2 , значительное количество (не менее 80%) азота, водород отсутствовал.

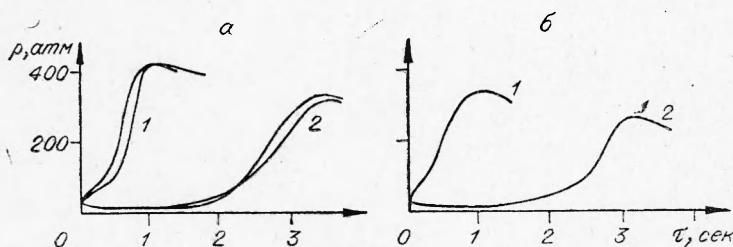


Рис. 1. Изменение давления во времени при горении хлорида (а) и сульфата (б) гидроксилamina. Вес воспламенителя, г: 1 — 1,0; 2 — 0,5.

Горение $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ наблюдалось только при использовании больших по весу зарядов воспламенителя 4,0 и 3,0 г; при 2,0 г пороха заряд не воспламенялся (рис. 2). После сгорания воспламенителя сначала происходило падение давления, которое продолжалось около 5 сек, а затем давление медленно возрастало и при достижении максимума увеличивалось на 80—90 атм. После опыта в бомбе оставалась пористая шашка диаметром 23—25 мм и весом 6,1 г.

При анализе водного раствора этого остатка было обнаружено незначительное количество N_2H_4 и 2,0 г NH_3 , что в пересчете на NH_4Cl дает около 5,9 г. Эта величина составляет около 70% от расчетной по уравнению разложения $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ (см. таблицу). Характер кривых (см. рис. 2) явно указывает на то, что при опытах с $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ имела место именно самораспространяющаяся реакция горения, а не термическое разложение. Заряды соли $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, имеющей наименьшую теплоту разложения (см. таблицу), не воспламенялись при максимальной в наших опытах навеске воспламенения — 4,0 г.

Резюмируя, можно сказать, что ведущей реакцией при горении изученных солей является экзотермическое разложение гидроксилamina или гидразина. Одним из основных продуктов горения является аммиак, который образует соли — хлориды или сульфаты. Газообразный водород, как и предполагалось, в продуктах реакции горения отсутствует. Известно, что сам гидразин горит значительно медленнее, чем гидроксилamin [2]. Соответственно, в наших опытах $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ горит медленнее, чем $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

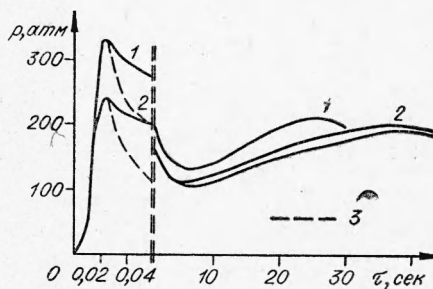


Рис. 2. Изменение давления во времени при горении гидразинхлорида. Вес воспламенителя г: 1 — 4,0; 2 — 3; 3 — кривая горения одного воспламенителя.

Поступила в редакцию
28/IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Маршак. ЖНХ, 1968, 13, 4, 1212.
2. N. Luft. Monatsch. Chem., 1963, 94, 1, 330.
3. W. G. Parker. Combustion and Flame, 1958, 2, 1, 69.
4. W. A. J. Rosser, R. L. Peskin. Combustion and Flame, 1966, 10, № 2, 152.
5. R. C. Murrey, A. R. Hall. Trans. Far. Soc., 1951, 47, 743.
6. A. C. Antoine. Combustion and Flame, 1962, 6, 4, 364.
7. А. А. Шидловский. ЖФХ, 1965, 39, 9, 2163.
8. А. А. Шидловский. ЖПХ, 1962, 35, 511.
9. Technical Note, 270—3. Washington, 1968.
10. F. Rossini a. o. Cirk, 500. Washington, 1961.

УДК 536.46+662.215.1

О ВОСПЛАМЕНЕНИИ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов

(Москва)

При химическом взаимодействии металл и окислитель обычно разделены окисной пленкой, свойствами которой в значительной степени определяется скорость реакции. Поэтому кинетические законы окисления металлов во многих случаях отличаются от кинетических законов гетерогенных реакций, когда реагенты находятся в непосредственном контакте друг с другом. Для большинства законов окисления металлов характерно то, что скорость реакции в каждый данный момент времени оказывается зависящей не только от температуры и концентрации окислителя, но и от толщины окисной пленки, т. е., по существу, от предыстории процесса.

Настоящая работа посвящена выяснению особенностей процесса воспламенения частиц, которые могут возникнуть из-за своеобразия кинетических законов окисления металлов, а также обсуждению закономерностей воспламенения частиц алюминия и магния.

ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Кинетическим законам окисления металлов посвящена обширная литература [1—4]. Экспериментально установлены различные законы окисления. Наиболее простые из них имеют вид

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{k_n c_{\text{ок}}^m}{\delta^n} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где δ — толщина окисной пленки; E — энергия активации; k_n — предэкспонент в соответствующем кинетическом законе скорости; $c_{\text{ок}}$ — концентрация окислителя у поверхности частицы; m — порядок реакции по окислителю. Показатель n определяет зависимость скорости окисления от толщины окисной пленки. С величиной n обычно связывают название законов окисления: линейный ($n=0$), параболический ($n=1$), кубический ($n=2$).