

Время сгорания зарядов в условиях возрастающего давления в основном определяется условиями воспламенения инициирующей смеси и при повышении температуры воспламенителя или интенсификации процесса теплоподвода, оно снижается в десятки и сотни раз.

Поступила в редакцию
7/IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Адамидзе, Э. А. Однопозов. Беспламенное взрывание за рубежом. М., «Недра», 1965, с. 10.
2. Э. О. Миндели. Беспламенное взрывание на угольных шахтах в СССР и за рубежом. Информационное письмо № В-87. ИГД им. Скопинского. М., 1962, с. 15.
3. Э. О. Миндели. Опыт беспламенного взрывания на угольных шахтах Донбасса. ИГД им. Скопинского. М., 1962, с. 6.
4. В. В. Севриков, А. Г. Сурков, А. В. Коротун. Автоматический малоинерционный порошково-газовый пламяподавитель ППП-1. Информационный листок № 18-5/7. Ворошиловград. УкрНИИТИ Госплана УССР, 1974.
5. В. В. Севриков, А. В. Коротун, А. Г. Сурков. Автоматическое устройство комплексного действия для подавления загораний быстрогорючих веществ. Информационный листок № 16—5/5, Ворошиловград УкрНИИТИ Госплана УССР, 1974.
6. J. Taylor. Industrial Chemist and Chemical manufacturer, 1948, 24, 289.
7. К. К. Андреев, М. А. Рабинович. ЖФХ, 1950, 24, 655.
8. E. Audibert. USA Bureau of Mines Bul., 1950, 489.
9. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.
10. Н. И. Александров. Канд. дис. ИГД им. Скопинского. М., 1968.
11. А. П. Глазкова. Канд. дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1952.
12. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 1952, 86, 4.
13. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7.
14. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., ГЭИ, 1957.
15. А. Р. Глазкова. Explosifs, 1967, 1.
16. К. К. Андреев. — В сб.: Теория взрывчатых веществ. М., «Высшая школа», 1967, 126.
17. А. Р. Глазкова. Explosivstoffe, 1974, 4.
18. L. W. Taylor. Comb. and Flame, 1962, 6, 103.
19. А. Р. Глазкова. 12-th Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1970, Abstracts, p. 164.
20. А. П. Глазкова, В. К. Боболев. — В сб.: Взрывное дело, № 60/17. М., «Недра», 1966.

УДК 662.343+541.427.6

О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА МЕТИЛАМИНА

А. М. Викторенко, Г. В. Иванов, О. М. Марков

(Томск)

Одним из наиболее эффективных производных перхлората аммония (ПХА) является монометилперхлорат аммония — перхлорат метиламина (ПХМА). Отличаясь от ПХА лишь тем, что атом водорода аммиака замещен метильной группой, он горит значительно (почти на порядок) быстрее ПХА [1]. Представляет определенный интерес установить причины столь высокой скорости горения ПХМА.

Методика проведения опытов

ПХМА получали при взаимодействии водного раствора метиламина с 56%-ной хлорной кислотой, перекристаллизовывали и сушили при температуре 45°C до постоянного веса. Заряды прессовали непосредственно в плексигласовые трубки с внутренним диаметром 7 мм до относительной плотности 0,97—0,98.

В работе проведены две серии термопарных измерений:

а) сделана попытка определить температуру поверхности при горении ПХМА при атмосферном давлении с помощью термопар с грузиками [2] (использовались манганин-константановые термопары толщиной 50 мк);

б) проведены измерения полного температурного профиля в волне горения ПХМА ленточными П-образными термопарами (вольфрам+5% рения, вольфрам+20% рения) толщиной 10 мк по методике А. А. Зенина [3]. Выбор величины плеча термопары проводили согласно рекомендациям [4]. Термопары помещали в образец до прессования. Выборочно из готовых образцов с запрессованными термопарами растворяли перхлорат до обнажения плеча термопары и во всех случаях его расположение относительно поверхности было удовлетворительным.

Образцы сжигали в атмосфере азота в бомбе постоянного давления. Интервал исследованных давлений 1—54 атм. Одновременно с записью температурного профиля фиксировали характер и скорость горения ПХМА с помощью фоторегистратора. При каждом давлении проводили 3—5 опытов.

Результаты эксперимента

Распределение температуры в конденсированной фазе ПХМА. На осциллограмме, полученной с помощью термопар с грузиками, наблюдается плавный (без колебаний) подъем температуры от комнатной до $\sim 250^\circ\text{C}$. При этой температуре на профиле имеется излом и далее проявляется плато (соответствующее продвижению термопары в расплаве под действием грузиков) с отдельными аперiodическими выбросами температуры до $\sim 350^\circ\text{C}$. Минимальная зарегистрированная температура $\sim 250^\circ\text{C}$, а температура плавления ПХМА 254°C . Вероятно, термопара под действием грузиков утопает в расплаве вплоть до твердого вещества и далее следует за границей раздела твердое вещество — расплав.

Температурный профиль в волне горения ПХМА. Температурные профили были получены для образцов в интервале давления 1—5 атм. При более высоких давлениях на осциллограмме невозможно выделить какие-либо характерные точки, а регистрировалась только максимальная температура горения. Типичные осциллограммы распределения температуры в волне горения ПХМА приведены на рис. 1. При горении ПХМА вторичное пламя отсутствует и на температурном профиле можно выделить следующие характерные зоны. Зона I — прогрев твердого вещества, где температура изменяется от начальной температуры T_0 до места характерного перегиба соответствующего $T_{\text{пл}}$ ($\sim 250^\circ\text{C}$). Непосредственно к ней прилегает зона II с температурой от $T_{\text{пл}}$ до резкого перелома на профиле, соответствующего моменту выхода термопары из расплавленного слоя на поверхность. Отметим, что о поверхности в данном случае можно говорить только условно, так как здесь нет четкой границы газ — расплавленный слой, поскольку

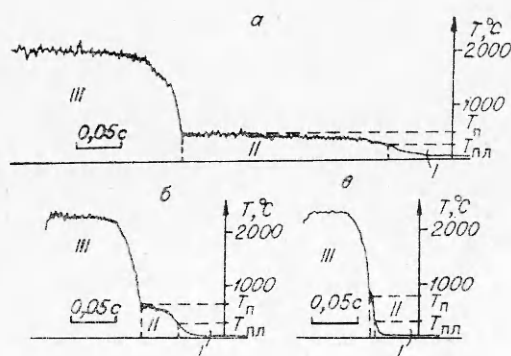


Рис. 1. Осциллограммы, полученные при горении ПХМА при атмосферном давлении (а), при $p=3$ атм (б) и при $p=5$ атм (в).

последний насыщен множеством пузырьков, т. е. *II* — это зона расплавленного вещества и реакционный слой. Выход термопары в газовую фазу определялся по резкому увеличению температурного градиента. В зоне *III* протекают газофазные реакции.

Распределение температур в зоне *I* должно строго соответствовать закону Михельсона, так как при всех температурах ниже 250°C и атмосферном давлении заметного разложения ПХМА не происходит [5]. Однако, поскольку образец ПХМА достаточно прозрачен, а пламя заметно излучает, возможно расширение прогретого слоя за счет лучистой энергии из газовой фазы, как это имеет место при горении тетрила [6]. Результаты обработки осциллограмм показывают, что при низких давлениях (1—5 атм) излучение не оказывает существенного влияния на прогретый слой, т. е. не вызывает дополнительного его разогрева.

Зона *II* при $p=1$ атм имеет ширину ~ 330 мк и с ростом давления сильно сужается: при 3 атм, например, ширина ее 70 мк. Однако при добавлении 5% сажи, которая полностью исключает прозрачность образца, скорость горения ПХМА не изменяется, а ширина расплава уменьшается втрое. Этот факт указывает на то, что ширина расплава определяется главным образом прозрачностью образца и излучением из газовой фазы. При этом лучистая энергия в основном поглощается расплавом, так как он содержит большое количество пузырьков газа. Следует отметить, что на осциллограммах в зоне *II* имеют место колебания температуры, амплитуда которых возрастает по мере приближения к поверхности расплава. В отдельных случаях броски температуры у поверхности расплава достигают 600—800°C.

В зоне *III* максимальная зарегистрированная температура равна 1980°C. На расстоянии 0,2—0,3 мм от поверхности расплава термопара перегорала и дальнейшее распределение температуры неизвестно. Для выяснения дальнейшего распределения температуры (возможно, наличия вторичного пламени) был проделан дополнительный опыт. Сверху в пламя вводилась более толстая вольфрам-рениевая термопара и с постоянной скоростью (больше, чем скорость горения) опускалась по факелу вплоть до поверхности. Получены следующие результаты. До зоны, лежащей у поверхности горения (зона *III*) на расстоянии 0,5—1,0 мм, температура плавно росла, а в самой зоне оказалась близкой к температуре 1980°C, т. е. такой же, как и в случае измерения ее неподвижной термопарой. Это говорит о том, что при горении ПХМА отсутствует вторичное пламя, характерное для нитроэфиров [7]. Отметим, что при давлениях 1—3 атм в этой зоне наблюдаются колебания температуры, особенно вблизи поверхности расплава. С повышением давления амплитуда колебаний температуры уменьшается, а частота их возрастает. При более высоких давлениях таких колебаний температуры не отмечено.

Зависимость максимальной температуры горения (T_r) от давления показана на рис. 2, из которого следует, что T_r очень сильно (с 1980°C при атмосферном давлении до 2500°C при $p=18$ атм) меняется с давлением. Дальнейшее увеличение давления до $p=54$ атм приводит лишь к незначительному росту температуры горения (2540°C).

Результаты обработки профилей температуры показывают (при $p=1$ атм), что максимум тепловыделения в газовой фазе лежит на расстоянии 15—20 мк, а основное тепловыделение происходит на участке 30—40 мк от поверхности расплава. Тепловой поток из зоны пламени в к-фазу ~ 40 кал/(см²·с). Отметим, что эта величина определяется менее надежно, чем T_r .

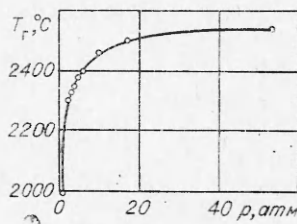


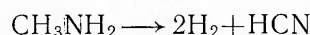
Рис. 2. Зависимость температуры горения ПХМА от давления.

Обсуждение результатов

Температурные измерения показывают, что в прогретом слое отсутствуют какие-либо химические реакции, способные вносить вклад в процесс горения. В расплаве температура меняется от 250 до 460°C ($p=1$ атм), время пребывания вещества в этой зоне 0,2—0,3 с. Естественно, что здесь какая-то доля вещества успевает разложиться, что приводит к образованию в расплавленном слое пузырьков газа. Рост их количества и размеров за счет саморазогрева, испарения и разложения приводит к вспениванию основной массы вещества и интенсивному диспергированию [8].

При горении ПХМА отсутствует «темная зона» [7]; в непосредственной близости от поверхности горения расположена зона максимального тепловыделения. Некоторая растянутость светящейся зоны может быть обусловлена догоранием диспергированных частиц.

Продукты разложения ПХМА (метиламин и хлорная кислота) при выходе в газовую фазу предварительно прогреты до температуры поверхности (460°C при $p=1$ атм). Дополнительные исследования газофазных реакций при термическом разложении смеси хлорной кислоты и метиламина (газообразных) на кинетической проточной установке [9] в интервале температур 400—500°C при давлении 2 мм рт. ст. с использованием время-пролетного масс-спектрометра МСХ-3А показали следующее. Разложение смеси $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{NH}_2$ в газовой фазе протекает значительно быстрее реакций разложения чистой хлорной кислоты, а также ее смесей с аммиаком и метаном ($E=45$ ккал/моль) в аналогичных условиях (рис. 3). На рис. 3 для сравнения приведены в аррениусовских координатах температурные зависимости констант скоростей газофазного разложения хлорной кислоты с метиламином (кривая 2) и аналогичные зависимости для смесей HClO_4 с другими горючими — NH_3 и CH_4 (кривая 4) [9]. Из рисунка видно, что HClO_4 и CH_3NH_2 при умеренно повышенных температурах (400—500°C) реагируют с большей скоростью ($E=15$ ккал/моль), близкой к скорости окисления хлорной кислотой водорода ($E=17$ ккал/моль, кривые 1 и 3). Эта близость скоростей обусловлена тем, что, согласно [10], начальная стадия термического разложения метиламина происходит по реакции



и в дальнейшем преобладают реакции горения водорода.

Таким образом, реакции, начинающиеся вблизи поверхности расплава, являются быстротекающими реакциями между метиламином и хлорной кислотой, точнее, между продуктами разложения метиламина H_2 и HCN и окислами хлора. Высокие скорости этих реакций и большая теплота сгорания водорода [11] и должны обуславливать наличие узкой высокотемпературной зоны у поверхности горения и, следовательно, высокую скорость горения ПХМА.

При объяснении столь большого различия в скоростях горения перхлоратов метиламина и аммония следует учитывать, что расчетная температура горения ПХМА в два раза выше, чем у ПХА; 2900 и 1450°K соответственно.

Полученные экспериментальные данные подтверждают предположение [8]

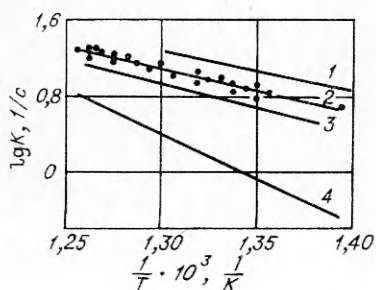


Рис. 3. Температурные зависимости констант скоростей реакций газофазного разложения хлорной кислоты с различными горючими. 1 — $\text{HClO}_4 + \text{H}_2$ [9]; 2 — $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{NH}_2$; 3 — $\text{HClO}_4 + 2\text{H}_2$ [9]; 4 — чистая HClO_4 и смеси $\text{HClO}_4 + \text{NH}_3$, $\text{HClO}_4 + \text{CH}_4$.

о том, что имеется несколько областей давлений, в которых горение ПХМА протекает по-разному.

Давление выше ~ 20 атм. Температура пламени имеет почти теоретическую величину ($T_p = 2900^\circ\text{C}$), значение ν равно единице, температурный коэффициент скорости горения (β) имеет постоянное значение, равное $1,9 \cdot 10^{-3}$ 1/град [8]. Перечисленные факты позволяют сделать предположение о том, что горение ПХМА протекает по механизму горения летучих ВВ. Действительно, подставляя данные для ПХМА в формулу Беляева — Зельдовича для определения массовой скорости распространения горения

$$m = 10^{-3} \sqrt{\frac{\mu \bar{c}_v^3 R^2 T_p^5 p^2}{Q^3 E^3} e^{-\frac{E}{RT_p}}} \quad [\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})],$$

где $\mu = 131,5$ — молекулярный вес; $\bar{c}_v = 0,3$ кал/(г·град) — теплоемкость продуктов реакции [12]; $T_p = 2810$ К; $Q = 980$ кал/г — расчетная теплота сгорания; $E = 40$ ккал/моль [8], получим, что при всех давлениях выше ~ 20 атм (т. е. в интервале давлений, где T_p остается приблизительно постоянной) расчетное значение линейной скорости горения ПХМА удовлетворительно совпадает с измеренной экспериментально. Например, при $p = 40$ атм $u_{\text{расч}} = 44,1$ мм/с, а $u_{\text{эксп}} = 42,6$ мм/с. Используя эту формулу, можно рассчитать и температурный коэффициент скорости горения ПХМА. Для давления 40 атм расчетное значение $\beta = 2,14 \cdot 10^{-3}$ 1/град, что также хорошо совпадает с экспериментальным значением $\beta = 1,9 \cdot 10^{-3}$ 1/град.

В области низких давлений (несколько атмосфер) теория горения Беляева — Зельдовича неприменима. Наличие широкого расплавленного слоя на поверхности горения, диспергирование, а также повышенное значение β указывают на то, что в этой области давлений существенную роль приобретают реакции в расплавленном слое. Какие реакции будут определяющими, сказать с полной уверенностью трудно.

Авторы выражают благодарность О. П. Коробейничеву и В. И. Брагинскому за помощь в проведении экспериментов и постоянное участие в обсуждении экспериментальных результатов данной работы.

Поступила в редакцию
11/II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фогельзанг, Б. С. Светлов и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 257.
2. П. Ф. Похил. Докт. дис., ИХФ АН СССР, М., 1954.
3. А. А. Зеин. Канд. дис., ИХФ АН СССР, М., 1962.
4. В. Е. Зарко, В. И. Сухинин, С. С. Хлевой. ФГВ, 1970, 6, 4, 565.
5. M. Stammer, R. Вгеллер а. о. Advance x-Ray Anal., 1966, 9, 170.
6. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2, 2, 10.
7. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
8. А. М. Викторенко, Г. В. Иванов, О. М. Марков. ФГВ, 1974, 10, 5.
9. О. П. Коробейничев, Г. И. Анисифоров, М. М. Поляков. Изв. АН СССР, сер. химич., 1973, 3, 499.
10. Hill George Richard, Wilson Dean George. Pirodynamics, 1965, 3, 3.
11. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
12. M. Hertzberg. Oxidation and Combustion Revs. 1971, 5, 1.