

文章编号: 1006-9941(2008)02-0207-02

# 氧平衡对含 $\text{KClO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 复合氧化剂气体发生剂燃烧速率的影响

金韶华<sup>1</sup>, 王伟<sup>2</sup>, 松全才<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 中国北方化学工业总公司, 北京 100821)

**摘要:** 研究了含有复合氧化剂 ( $\text{KClO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )、以甲基纤维素 (MC) 和木粉 (WP) 为燃料的体系在大气压力下的燃烧。结果表明, 对于相同氧平衡的  $\text{KClO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ -MC 系列样品, 当氧化剂中  $\text{KClO}_4$  相对含量减少时, 样品燃速也相应地变小;  $\text{KClO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ -WP 系列样品的燃速变化较为复杂。同系列样品, 氧平衡为 -15% 时, 燃速最大。

**关键词:** 应用化学; 复合氧化剂; 燃速; 氧平衡; 气体发生剂

**中图分类号:** TJ55; O69

**文献标识码:** A

## 1 引言

气体发生剂 (GGC) 燃烧的研究具有重要的实用意义, 根据其燃烧特性可开发多层次的应用, 所以 GGC 的燃烧研究一直是有关人士关注的课题<sup>[1-5]</sup>。近来, 以模拟组分为基础, 研究影响 GGC 燃烧性质的工作较多。Модягин Ф. П.<sup>[3]</sup> 研究了二元、三元混合物的燃烧, 发现以常见硝酸盐、高氯酸盐为氧化剂的 GGC 有时出现类似脉动燃烧的倾向; Русаков В. Д. 等<sup>[5]</sup> 研究了含多种硝酸盐 ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$ ) 和环氧树脂的 GGC 燃烧, 探讨了配比改变对不同压力下相应 GGC 燃速的影响。本实验以用于低温 GGC 的配方为对象, 以二元氧化剂 ( $\text{KClO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )、甲基纤维素 (MC)、木粉 (WP) 为 GGC 的基本组份, 研究了这种 GGC 在大气压力下的燃烧, 以了解样品的氧平衡变化对于其燃烧速率的影响, 从而达到调控该类样品燃速的目的。

## 2 实验部分

以  $\text{KClO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  为氧化剂, 分别以不同比例 ( $\text{KClO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 构成二元复合氧化剂, 而后分别和 MC、WP 构成 GGC。取  $\text{KClO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$  质量比分别为 4/1、3/1、1/1, 加入一定量的 MC、WP 配制了氧平衡分别为 -5%、-10%、-15%、-20% 的 GGC 样品, 于大气压力下, 研究了不同氧化剂, 燃料组合的 GGC 燃烧, 测定了相应样品的质量燃速。

**仪器:** 燃烧罐 ( $\Phi 70 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ ), 架盘药物天平, 电子秒表。**样品:** 硝酸铵, 高氯酸钾, 木粉, 甲基纤维素。

**实验过程**<sup>[6-9]</sup>: 分别将按指定的氧平衡组成的机

械混合物样品 ( $100 \pm 0.1$ ) g, 加到燃烧罐内, 样品呈自然松装状态, 密度在  $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  左右, 以电点火管引燃, 记录完全燃烧的时间 ( $t$ ), 按下式计算质量燃速  $u_m$ 。

$$u_m = 100/A \times t$$

式中,  $u_m$  为质量燃速,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $A$  为燃烧罐截面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  为样品完全燃烧的时间, s。

## 3 结果与讨论

表 1 列出了复合氧化剂分别和 MC、WP 构成的 GGC 燃速, 对比了不同配比、氧平衡条件下 GGC 的燃速。

**表 1 不同配比、氧平衡条件下 GGC 的质量燃速**  
**Table 1 The combustion rate ( $u_m$ ) of GGC samples with different compositions and oxygen balances**

oxygen balance	$\text{KClO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$	MC	WP
		$u_m/\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$u_m/\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
-5%	4/1	$0.061 \pm 0.001$	$0.055 \pm 0.003$
	3/1	$0.047 \pm 0.002$	$0.063 \pm 0.003$
	1/1	$0.033 \pm 0.005$	$0.020 \pm 0.002$
-10%	4/1	$0.059 \pm 0.002$	$0.062 \pm 0.001$
	3/1	$0.059 \pm 0.002$	$0.062 \pm 0.001$
	1/1	$0.033 \pm 0.001$	$0.062 \pm 0.001$
-15%	4/1	$0.065 \pm 0.001$	$0.052 \pm 0.001$
	3/1	$0.068 \pm 0.001$	$0.054 \pm 0.001$
	1/1	$0.044 \pm 0.001$	$0.065 \pm 0.001$
-20%	4/1	$0.057 \pm 0.002$	$0.070 \pm 0.001$
	3/1	$0.056 \pm 0.002$	$0.045 \pm 0.002$
	1/1	$0.044 \pm 0.001$	$0.049 \pm 0.004$

分析表 1 的数据, 氧平衡相同时, 样品的燃速随样品中氧化剂  $\text{KClO}_4$  含量下降而改变。对于复合氧化剂-MC 系列讲, 当氧平衡为 -5% 时, 燃速依样品中  $\text{KClO}_4$  的减少而下降; 氧平衡为 -10%、-20% 时, 燃速变化趋势也相同; 只当氧平衡为 -15% 时例外, 这时  $\text{KClO}_4$  含量居中的样品燃速最大。对于复合氧化剂-WP 系列, 燃速变化

规律较为复杂。当氧平衡为 $-5\%$ 时, $\text{KClO}_4$ 含量居中的样品燃速最高;当氧平衡为 $-10\%$ 时,燃速不依 $\text{KClO}_4$ 改变而变化,当氧平衡为 $-20\%$ 时,样品燃速依 $\text{KClO}_4$ 含量下降而降低;但当样品的氧平衡值为 $-15\%$ 时, $\text{KClO}_4$ 的量减少,样品的燃速反而上升,这种现象很有趣。

已知,当含能材料稳定燃烧时,在凝聚相内存在反应区,反应区内的反应性质影响着燃烧<sup>[6-7]</sup>。而 $\text{KClO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 比例的变化,影响着凝聚相内的样品的热分解物理化学过程。当 $\text{KClO}_4$ 量相对减少时, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 的作用相对增加。鉴于 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 受热后分解吸热,其相对含量增加,势必要使凝聚相内总反应放热量下降,因而其结果表现为燃速下降。对于复合氧化剂-MC系列,MC是合成高分子,其组成相对简单,因此,做为燃料,MC对于凝聚相内反应影响较为简单,而对于复合氧化剂-WP系列,由于WP是天然高分子化学结构较为复杂,可能使凝聚相反应的物理化学机理复杂化,因此其燃速变化规律也表现较为复杂,这有待于进一步研究。但是,应该指出的是,当氧平衡值为 $-15\%$ 时,MC、WP两个系列的样品燃速都表现出一定的特殊性,即相对于其它氧平衡值的样品来讲,样品燃速出现极大值。这说明,对于同一系列(例如 $\text{KClO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ -MC)样品,表现出最大反应速率(燃速)的样品,其组成并非对应于等化学比(即氧平衡为零)或者氧平衡负值较小的样品,而是燃料相当过量(氧平衡为 $-15\%$ )的样品。表面看来,这种现象似乎出人意料,分析其原因可能有两个:一是根据质量作用定律,为使化学反应向确定方向进行必须使参加反应的某一个组份过量,才利于反应进行;二则是对于氧化剂-燃料多相体系讲,反应进行的良好条件是各个组份的充分混合接触<sup>[10]</sup>;也即含量最少的组分在混合物中能形成连续状“网络”才好。鉴于等化学比体系中,氧化剂的质量百分数较大,燃料量相对较少,可能不

足以保证混合体系组分的充分接触,形成“网络”,因此加大燃料的量才促进“网络”的形成,利于燃烧反应。这应是保持多元异相体系反应顺利进行的重要条件。

## 4 结 论

(1) 对于氧平衡相同的复合氧化剂-燃料样品,大部分样品燃速依复合氧化剂中 $\text{KClO}_4$ 的量减少而下降,这与燃烧时凝聚相反应区内的热表现有关。

(2) 所研究的含 $\text{KClO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 复合氧化剂的样品,具有最大反应速率(燃速)的样品并非是组分量比为等化学比的情况,而是氧平衡为 $-15\%$ 的样品。

(3) 可利用改变样品的氧平衡来调节GGC的燃速。

### 参考文献:

- [1] Жуков П. Вступительное слово [С] // Материалы научного совета при Президиуме АН СССР, Мос-ква, НПО < ИНФОРМ ТЭИ > ,1990, декабрь, стр. 4 - 10.
- [2] Фролов Ю В. Газогенерация и аэрозольобразование при горении применительно к проблеме пожаротушения [С] // там же (ibid), стр. 28 - 29.
- [3] Модякин Ф П. Горение двух и трех компонентных пиротехнических смесей [С] // Успехи в специальной химии и химической технологии, части 2, Сборник трудов Всероссийской научно-технической конференции, Москва, РХТУ изд-тельский центр, 2005, стр. 60 - 66.
- [4] Мелик-Гайказов Г В. Нестациональное горение конденсированных систем с двумя окислителями [С] // там же (ibid), стр. 68 - 71.
- [5] Русанов В Д, Краушлиш И В, Родионов И Ю. Исследование процессов горения пожаротушающих составов [С] // там же (ibid), стр. 90 - 92.
- [6] Андреев К К, Беляев А Ф, Теория ВВ [М]. Мос-ква, Оборонгиз, 1960.
- [7] Глазкова А П, Катализ горения ВВ [М]. Моск-ва, Наука, 1976.
- [8] 格拉兹阔娃,安. 著. 爆炸物燃烧的催化 [М]. 马庆云译. 松全才校. 北京: 国防工业出版社, 1983.
- [9] 松全才, 杨崇惠, 金韶华. 炸药理论 [М]. 北京: 兵器工业出版社, 1997.
- [10] Фролов Ю В, Лишнее сообщение. Москва, 1997.

## Effect of Oxygen Balance on Combustion Rate of Gas-generating Compositions Containing $\text{KClO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$

JIN Shao-hua<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>2</sup>, SONG Quan-cai<sup>1</sup>

(1. School of Science of Materials and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. China North Chemical Industry Company, Beijing 100821, China)

**Abstract:** The combustion of gas-generating compositions (GGC) including composite oxidants ( $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) and fuels (methylcellulose, MC; wooden powders, WP) under atmosphere was studied. Results show that for samples of  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -MC with various value of oxygen balance, the combustion rate of samples decreases with the decreasing content of  $\text{KClO}_4$  in compositions. Variation of combustion rate of samples  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -WP is more complicated. By analyzing the experimental results, the maximum of combustion rate of samples studied appears at oxygen balance of  $-15\%$ . This may be concerned with the mass law and the special properties of heterogeneous chemical reactions appeared in condensed phase of burned samples.

**Key words:** applied chemistry; composite oxidant; combustion rate; oxygen balance; gas-generating composition