

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 1622.
2. А. И. Гольбиндер. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ. Росвузиздат, 1963.
3. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
4. О. И. Лейпунский. ЖФХ, 1960, 34, 177.
5. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 412.
6. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.

УДК 662.221+536.46

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ НИТРОГАУНИДИНА И ЕГО СМЕСИ С НИТРАТОМ АММОНИЯ

А. П. Глазкова
(Москва)

Молекула вторичных взрывчатых веществ состоит из углерода, водорода, азота и кислорода (последние, как правило, в виде NO_2). При горении ВВ происходит внутримолекулярное окисление, в процессе которого горючие элементы окисляются до углекислоты и воды, а окислы азота, являющиеся окислителем для горючей части молекулы, восстанавливаются при полном сгорании до элементарного азота.

Естественно предположить, что в процессе горения окисление горючих элементов в конечные продукты идет через образование промежуточных соединений более или менее активных, в том числе, возможно, и радикалов. В зависимости от условий, при которых протекает горение (низкие давления, например), промежуточные продукты могут оказаться и конечными.

В настоящее время в литературе почти отсутствуют данные¹ о промежуточных продуктах и механизме химических реакций, протекающих не только при горении, но даже и при термическом распаде. Исключениями являются метилнитрит [1] и этилнитрат [2], достаточно подробно изученные с точки зрения состава продуктов термического распада [3, 4] и горения при давлениях, близких к атмосферному. Для большинства остальных ВВ надежно установленным можно лишь считать, что начальным этапом при термическом распаде является отщепление окислов азота, как это впервые было показано в работе [5] и позже [6—8].

Если предположить, что и при горении ВВ первичным этапом является отщепление окислов азота, то замедлить процесс горения можно добавлением веществ, связывающих окислы азота и тормозящих тем самым дальнейшее окисление горючей части молекулы [9], а ускорить — вводом катализаторов, ускоряющих процесс отщепления окислов азота и окисления ими горючих элементов, иначе говоря, ускоряющих процесс превращения промежуточных продуктов горения в конечные.

¹ Что связано с большими методическими трудностями определения состава продуктов в процессе горения.

Ввиду полного отсутствия в литературе данных по составу промежуточных продуктов при горении большинства ВВ, подбор катализаторов горения до настоящего времени производится эмпирическим путем. Одной из возможностей подбора катализаторов при горении могла бы быть аналогия с действием катализаторов при окислении окиси углерода и водорода, например, для которых эмпирическим путем уже подобраны ряды эффективности окисных катализаторов при различных температурах [10, 11]. Наиболее эффективны окислы меди железа и кобальта, однако следует при этом помнить, что окисление производится кислородом, в то время как при горении ВВ окислителем являются окислы азота.

Изучение влияния катализаторов на горение нитрогуанидина представляет интерес из следующих соображений: во-первых, нитрогуанидин по сравнению со всеми изученными ранее ВВ [12] является наиболее медленногорящим, что не удивительно, так как в его молекуле содержится лишь одна нитрогруппа; во-вторых, интересно было сопоставить влияние катализаторов на горение нитрогуанидина и нитрата аммония. В молекуле первого содержится один атом углерода, в то время как в молекуле второго он отсутствует¹, а ранее было установлено, что присутствие углерода оказывает тормозящее влияние на каталитическое действие солей шестивалентного хрома [14]. Поэтому в качестве добавок были выбраны в первую очередь наиболее эффективные катализаторы горения аммиачной селитры (хлорид натрия, бихромат калия), а также медь и ее соединения, катализирующие термический распад нитрогуанидина и пятиокись ванадия, увеличивающая скорость горения нитрогуанидина при атмосферном давлении [15]. Кроме того, изучалось влияние бромида калия, хромата и хлорида свинца, комплексного соединения железа с пирокатехином и азотнокислого кобальта. Наконец, были изучены комбинированные катализаторы из числа оказавшихся наиболее эффективными.

На рис. 1 показана зависимость скорости горения нитрогуанидина (НГД) от давления, а также влияние на нее соединений меди и комплексного соединения железа с пирокатехином². Остановимся прежде всего на зависимости скорости горения чистого НГД от давления; в отличие от других вторичных ВВ, НГД горит по закону, близкому к линейному в области давлений до 600 ат $u_m = 0,0109 p^{-0,935}$, а при более высоких давлениях рост скорости горения с давлением замедляется, и закон горения имеет вид: $u_m = 0,871 p^{0,15}$. Если судить по закону горения, то в области давлений до 600 ат реакции, определяющие скорость горения, протекают в газовой фазе, а при более высоких давлениях — в конденсированной. Один из наиболее простых способов проверки этого предположения — изучение влияния плотности на горение. Известно [16], что на скорость химических реакций, протекающих в газовой фазе, плотность не влияет, в то время как условия распространения тепла в конденсированной фазе могут изменяться с изменением плотности как из-за изменения теплопроводности порошка, так и в результате изменения его газопроницаемости. Другими словами, массовая скорость горения не будет зависеть от плотности в случае протекания реакций в газовой фазе и будет уменьшаться с уменьшением плотности при протекании ве-

¹ Следует отметить, однако, что различие между этими веществами не только в содержании углерода, но и в механизме начального этапа разложения: первичным этапом при распаде аммиачной селитры является диссоциация, а при распаде нитрогуанидина — отрыв группы NO_2 .

² Катализаторы имели размер частиц <100 мк и добавлялись в количестве 5 вес. %. Методика эксперимента описана ранее [12].

дущей реакции в конденсированной фазе. Опыты с НГД малой плотности ($\sim 1,0 \text{ г/см}^3$), проведенные в стеклянных трубках внутренним диаметром 10 мм при давлениях выше 350 ат и 15 мм — при более низких давлениях, показали, что плотность образчика не отражается на величине массовой скорости горения; следует лишь отметить, что при давлениях выше 400 ат наблюдался значительно больший разброс результатов в параллельных опытах и некоторое увеличение массовой скорости горения, а также проскоки горения по всей высоте образчика при 950 ат. Вероятно, увеличение скорости горения вызвано проникновением горячих газов в глубь вещества и предварительным его разогревом.

Заметим, что и по взрывному поведению НГД показывает аномалии, так, скорость детонации НГД [17] в отличие от других индивидуальных ВВ растет с увеличением плотности лишь до определенного предела, после которого начинает падать; такое поведение было известно ранее лишь для смесевых ВВ [18]. На рис. 1—4 показано влияние изученных катализаторов на горение НГД. При давлениях до 100 ат металлическая медь, хромат свинца и хлорид меди ускоряют горение НГД практически в равной степени; в области давлений 100—200 ат наиболее эффективен хромат свинца, за ним следуют хлорид меди и медь; хлорид свинца по-прежнему менее эффективен. При дальнейшем повышении давления эффективность хромата свинца начинает падать, хлорид меди становится наиболее эффективным; при давлениях выше 300 ат резко возрастает каталитическое действие хлорида свинца.

Поскольку хромат свинца наиболее эффективен как катализатор при давлениях до 200 ат, а хлорид меди при более высоких, можно было ожидать, что в сочетании они окажутся наиболее эффективными во всем изученном диапазоне давлений. Опыты, однако, показали (см. рис. 4), что при добавлении к НГД комбинированного катализатора, состоящего из равных весовых частей хромата свинца и хлорида меди, он горит до 350 ат со значительно меньшей скоростью, чем с каждой из этих добавок по отдельности, и лишь при давлениях выше 350 ат — со скоростью, несколько большей, чем НГД с PbCrO_4 . Можно было полагать, что в присутствии хлорида меди затрудняется распад хромата свинца на окислы свинца и хрома (предположительно являющиеся катализаторами). Тогда был приготовлен катализатор, состоящий из равных весовых частей окиси свинца (желтая модификация), окиси хрома и хлорида меди. Добавление его к НГД (см. рис. 4) оказало на горение еще меньший эффект, при давлениях до 100 ат его действие равнозначно влиянию двойного катализатора, а при дальнейшем повышении давления его эффективность все более и более снижается.

Изменение эффективности изученных катализаторов в различных интервалах давлений свидетельствует о переходе ведущей роли химических реакций от одной к другой. Что касается неаддитивности действия добавок, то оно обусловлено, по-видимому, тем, что даже за столь короткие времена пребывания в зоне реакции они успевают вступить в химическое взаимодействие. Например, для трехкомпонентного катализатора не исключено образование хлорида свинца и окиси меди¹, совпадение кривых для НГД с PbCl_2 и трехкомпонентным катализатором при давлениях до $\sim 300 \text{ ат}$ может свидетельствовать в пользу этого предположения.

На рис. 1—4 представлены также данные для остальных изученных добавок. Интересно отметить, что комплексное соединение железа с пирокатехином (рис. 1) тормозит горение нитрогуанидина во всем изу-

¹ Окись меди при низких давлениях тормозит горение НГД.

ченном диапазоне давлений. При добавлении бромистого калия (рис. 2), а также хлорида натрия и азотнокислого кобальта (рис. 3) НГД начинает гореть лишь при давлениях выше 50 ат, причем при 100 ат эти добавки уменьшают скорость горения, а при больших давлениях на скорость горения почти не влияют; незначительное увеличение скорости горения имеет место лишь при давлениях выше 300 ат в присутствии NaCl и KBr.

Бихромат калия (см. рис. 3), один из наиболее эффективных катализаторов горения нитрата аммония и смесей на его основе [13,14].

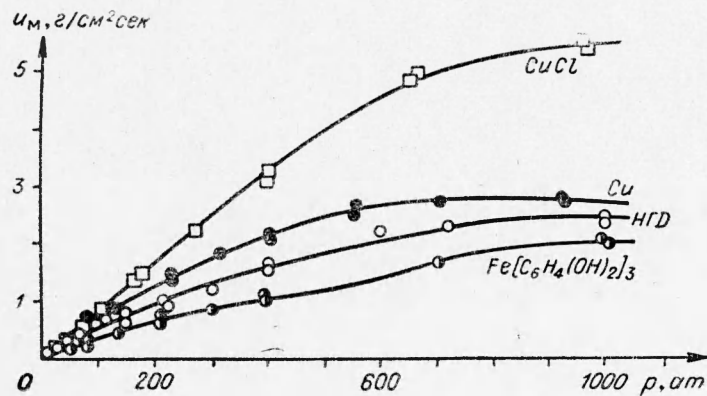


Рис. 1. Зависимость скорости горения нитрогуанидина от давления и влияние на скорость горения соединений меди и железа.

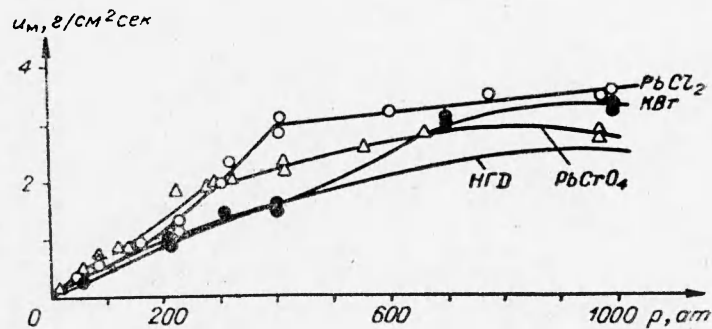


Рис. 2. Влияние хлорида и хромата свинца и бромистого калия на $u(p)$ нитрогуанидина.

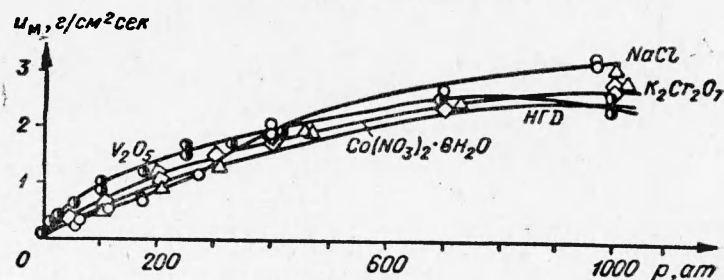


Рис. 3. Влияние нитрата кобальта, бихромата калия, хлорида натрия и пятиоксида ванадия на $u(p)$ нитрогуанидина.

увеличивает скорость горения НГД лишь в 1,4 раза при 20 ат, причем с ростом давления его ускоряющее влияние падает, и при 400 ат он уже не влияет практически на горение НГД.

Пятиокись ванадия (рис. 3) при давлениях до 100 ат является самым эффективным катализатором горения НГД, выше 100 ат ее каталитическое действие уменьшается и она уступает по эффективности соединениям меди и свинца.

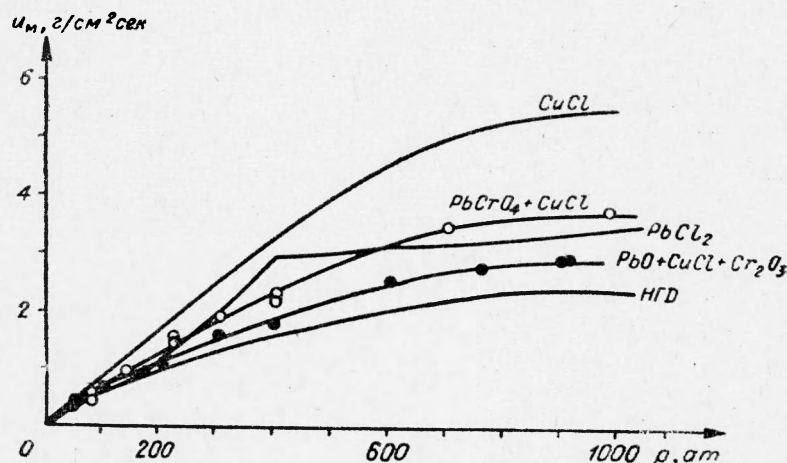


Рис. 4. Влияние комбинированных катализаторов на $u(p)$ нитрогуанидина.

В табл. 1 представлены количественные данные по влиянию изученных добавок на горение НГД. За критерий эффективности действия добавок принят коэффициент k , равный отношению массовой скорости горения НГД с добавкой к скорости горения чистого НГД. Там же приведены значения коэффициентов B и ν в законе горения $u_m = B p^\nu$.

Из таблицы видно, что каталитические эффекты при горении НГД не слишком велики, максимальное увеличение скорости горения в 2,4 раза наблюдалось при добавлении V_2O_5 при 20 ат, в 2,2 раза — при добавлении $CuCl$ при $p > 400$ ат и $PbCrO_4$ при 200 ат и в 1,7 раза — при добавлении $PbCl_2$ при 400 ат. Интересно при этом отметить, что для одних добавок наблюдается монотонное падение эффективности действия добавок по мере увеличения давления, например, для пятиокиси ванадия и бихромата калия, для других она проходит через максимум — Cu , $PbClO_4$, $PbCl_2$, $PbO + Cr_2O_3 + CuCl$, для третьих она возрастает с ростом давления — $CuCl$, $NaCl$, KBr .

Возрастание каталитической эффективности для хлоридов и бромидов, которые, как известно, способствуют превращению аммиака в элементарный азот, свидетельствует, по-видимому, о том, что при более высоких давлениях эта реакция при горении НГД играет существенную роль (при низких давлениях аммиак содержится в продуктах горения).

Рассмотрим теперь, как влияют катализаторы на значения коэффициента B , отражающего косвенно роль реакций, протекающих в конденсированной фазе, и показателя степени ν , отражающего роль газофазных реакций.

Прежде всего, как для чистого НГД, так и для НГД почти со всеми изученными добавками зависимость $u(p)$ можно грубо разбить на две

Таблица I

Значения коэффициентов k , B и ν для нитрогуанидина с добавками при различных давлениях

Добавка	Интервал давлений, в котором справедлив закон, ат	B	ν	Значения k при различных p , ат									
				20	50	100	200	300	400	600	800	1000	
V_2O_5		0,062	0,578	2,4	2,0	1,9	1,6	1,4	1,2	1,2	1,1	1,0	
Cu	50—500 550—900	0,031 0,724	0,697 0,202	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,3	1,3	1,2	1,1	
$CuCl$	20—600 650—1000	0,009 0,651	0,0974 0,311	1,0	1,3	1,6	1,9	2,0	2,2	2,2	2,2	2,2	
$PbCrO_4$	1—400 400—800	0,621 0,257	0,775 0,361	1,6	1,5	1,8	2,1	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	
$PbCl_2$	50—350 400—1000	0,005 0,938	1,05 0,187	—	1,2	1,2	1,3	1,4	1,7	1,5	1,4	1,4	
$PbCrO_4 + CuCl$	50—700 700—1000	0,019 0,573	0,79 0,276	—	1,2	1,3	1,6	1,5	1,4	1,6	1,5	1,6	
$PbO + Cr_2O_3 + CuCl$	50—800	0,023	0,724	—	1,2	1,3	1,4	1,3	1,1	1,2	1,2	1,2	
$Fe [C_6H_4(OH)_2]_3$	50—1000	0,0096	0,787	—	0,7	0,6	0,8	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	100—500 500—1000	0,0046 0,116	0,966 0,457	—	—	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	
$K_2Cr_2O_7$	50—300 300—1000	0,014 0,060	0,806 0,56	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	
$NaCl$	50—700 700—1000	0,0085 0,084	0,887 0,53	—	—	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,2	1,3	
KBr^*	50—800 800—1000	0,006 0,873	0,927 0,183	—	—	0,6	1,1	1,2	1,3	1,2	1,3	1,3	
m_m для НГД	1—600 650—1000	0,011 0,871	0,835 0,15	0,15	0,23	0,74	0,95	1,3	1,55	2,05	2,40	2,45	

* Образчики с малой плотностью при 200 атм не горят, при 400 и 700 атм горят с той же скоростью, что и при большой плотности.

области: до 500—600 ат, когда реакции, определяющие скорость горения, судя по закону горения (как это уже отмечалось выше), идут в газовой фазе, и выше 500 ат, когда ведущими становятся реакции в конденсированной фазе. Добавление к НГД хлоридов ($CuCl$, $PbCl_2$, $NaCl$), а также KBr , $Fe[C_6H_4(OH)_2]_3$ и азотнокислого кобальта (назовем их первой группой катализаторов) привело к резкому снижению коэффициентов B и соответственно к увеличению ν^1 во всем изученном диапазоне давлений.

При добавлении к НГД пятиоксида ванадия, меди, хромата свинца и бихромата калия (вторая группа катализаторов) коэффициент B , напротив, увеличивается, ν — уменьшается; V_2O_5 , медь и $PbCrO_4$ более эффективно ускоряли горение НГД при давлениях до 500 ат, в то время как хлориды и KBr были эффективны при давлениях выше 500 ат. При давлениях выше 500 ат катализаторы второй группы, так же как и первой снижали значение B и увеличивали ν .

Таким образом, в первом приближении можно сделать вывод, что в области низких давлений, когда ведущая реакция протекает в газовой

¹ Некоторое исключение представляет $Fe[C_6H_4(OH)_2]_3$, для которого закон горения одинаков во всем изученном диапазоне давлений. Напомним, что он является ингибитором горения.

фазе, более эффективны катализаторы, увеличивающие роль реакций в конденсированной фазе: V_2O_5 , медь, $PbCrO_4$ и снижающие долю газофазных реакций. При более высоких давлениях, напротив, роль наиболее эффективных катализаторов, например $CuCl$, сводится к перемещению ведущей реакции из конденсированной фазы в газовую. Увеличение скорости горения связано с большей полнотой протекания тех реакций, которые в отсутствие катализаторов протекают более медленно.

Тот факт, что добавление $Fe[C_6H_4(OH)_2]_3$ тормозит горение НГД, свидетельствует, по-видимому, о том, что образующийся при распаде этого соединения пирокатехин ингибирует горение (как это имело место, например, для гексогена [9]), в то время как окись железа катализатором, вероятно, не является. Характер горения НГД в присутствии катализаторов очень своеобразен; так в присутствии хлорида меди при давлениях до 300 ат пламя имеет двухъярусную структуру: непосредственно у поверхности (рис. 5, а, б) горение сопровождается вспышками в отдельных точках, которые образуют язычки пламени необыкновенно красивого небесно-голубого цвета (по визуальному наблюдению). Эти язычки отделены от остального, более равномерного и отличного по цвету пламени, темной зоной. При давлении 400 ат пламя уже однородно по всей высоте (см. рис. 5, в).

Интересная картина наблюдается при горении НГД, содержащего трехкомпонентный катализатор с Cr_2O_3 . Как видно из фотографий 5, г, д, фронт горения имеет вид отдельных ступенек большей яркости, чем остальное пламя. Эта ступенчатость при визуальном наблюдении соответствует следующему явлению: при горении от поверхности отделяется комок раскаленных хлопьев катализатора и поднимается потоком газов почти до верхнего торца трубки, после чего он снова опускается на поверхность, затем снова от нее поднимается и так пульсирует по высоте трубки в течение всего процесса горения. Причина, заставляющая хлопья катализатора падать на поверхность, остается не совсем понятной, можно лишь предполагать, что горение идет неравномерно с микроразрушениями, в момент которых газодинамическое повышение давления у поверхности отсутствует и хлопья опускаются на поверхность под влиянием силы тяжести.

Аналогичное явление наблюдалось ранее при горении аммиачной селитры [13] и перхлората аммония [19] с окисью хрома при давлениях выше 500 ат.

В табл. 2 представлены данные по влиянию катализаторов горения НГД — хлоридов меди и свинца, пятиокси ванадия на горение аммиачной селитры. Там же представлены данные по горению селитры с перманганатом калия и фуксином (применяющимся для уменьшения слеживаемости [20] и улучшения детонационных свойств селитры [21]) и для сравнения представлены полученные ранее данные для селитры ЖВ и селитры с бихроматом калия.

Хлорид меди сообщает селитре способность к горению при давлениях ~ 50 ат и в этом отношении менее эффективен, чем изученный ранее хлорид натрия; скорость горения селитры с хлоридом меди так же несколько ниже, чем с $NaCl$ при давлениях до 400 ат, при более высоких давлениях их каталитическое действие практически равнозначно. При добавлении к селитре хлорида свинца она горит при 50 ат (в присутствии хромата свинца нижний предел горения по давлению составлял 250 ат [13]) со скоростью несколько большей, чем с хроматом свинца. С перманганатом калия горение начинается при 150 ат и практически с той же скоростью, что и для селитры ЖВ. Пятиокись ванадия,

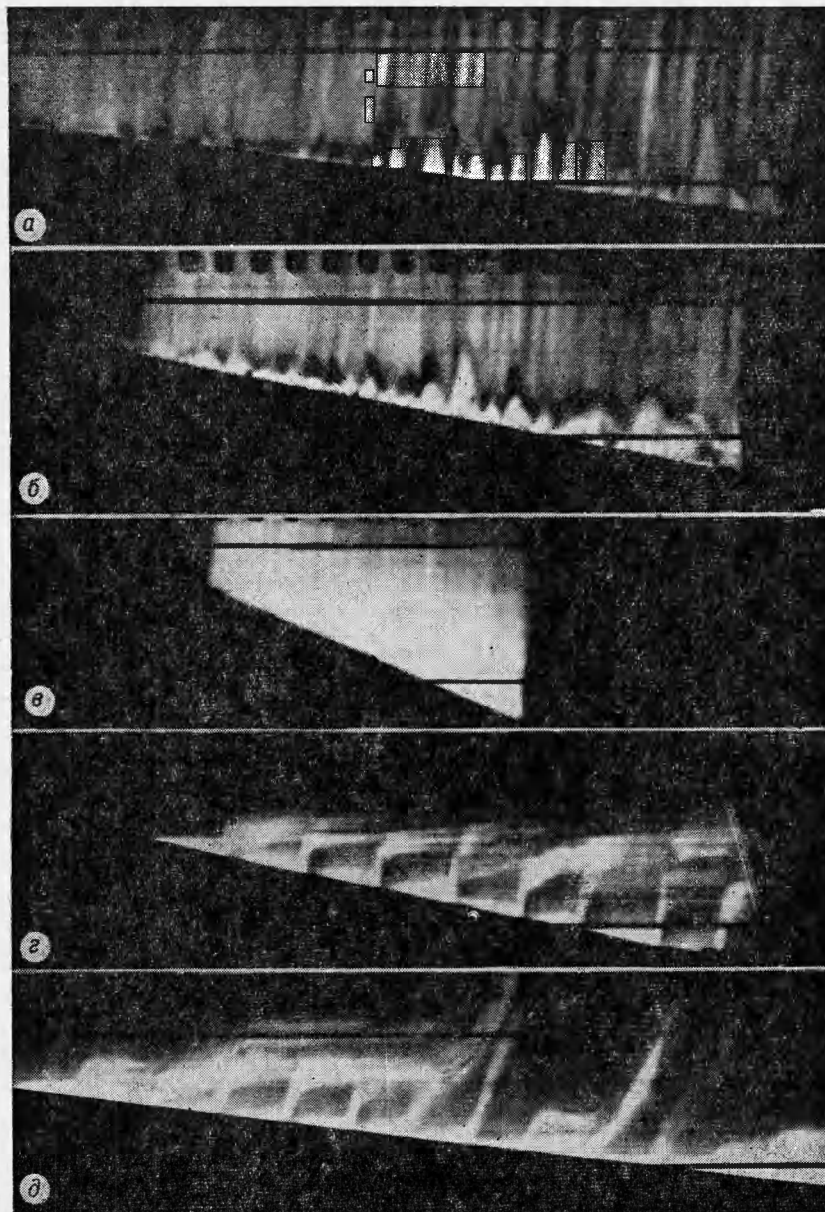


Рис. 5. Горение нитрогуанидина с добавками при различных давлениях:
 а) с CuCl при 106 атм; б) с CuCl при 175 атм; в) с CuCl при 403 атм; г) с $\text{PbO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuCl}$ при 305 атм; д) при 404 атм.

которая, как отмечалось выше, в области низких давлений является одним из наиболее эффективных катализаторов горения НГД, при добавлении к селитре сообщает ей способность к горению лишь при давлениях выше 350 ат, причем скорость горения лишь немного больше, чем у селитры ЖВ при давлениях 600 и 800 ат, а при 1000 ат даже меньше. Влияние органической соли натрия — фуксина — на горение аммиачной селитры может складываться не только из каталитического

Таблица 2

Влияние катализаторов (5%) на массовую скорость горения аммиачной селитры и ее стехиометрической смеси с НГД и значения коэффициентов B и ν

Добавка	Интервал давлений, в котором справедлив закон, ат	B	ν	u_m , г/см ² сек при различных p , ат							
				20	50	100	200	400	600	800	1000
Селитра ЖВ				Не горит до 210 ат							
CuCl	50-400 400-1000	0,012 0,175	0,844 0,396	—	0,13	0,6	1,15	1,90	2,2	2,5	2,75
PbCl ₂	50-400 600-1000	0,015 0,004	0,727 0,92	—	0,25	0,45	0,75	1,2	1,4	1,8	2,25
V ₂ O ₅	400-800	0,223	1,18	Не горит до 350 ат							
KMnO ₄	10-400 400-800	0,032 плато	0,954	—	—	—	0,5	1,05	1,15	1,2	1,45
Фуксин	150-1000	0,012	0,785	Не горит до 150 ат							
K ₂ Cr ₂ O ₇	200-1000	0,049	0,596	0,73	0,85	0,9	1,0	1,47	1,93	2,25	2,3
NH ₄ NO ₃ -61 % НГД-39 %	1-250 500-1000	0,02 0,035	0,824 0,656	0,3	0,5	0,85	1,5	1,85	2,10	2,6	3,30
с K ₂ Cr ₂ O ₇	1-500 500-1000	0,11 0,98	0,596 0,249	—	1,05	1,55	2,40	3,80	4,75	5,1	5,3
с CuCl	1-400 600-1000	0,12 0,05	0,56 0,556	0,75	1,20	1,70	2,40	3,25	3,5	4,0	4,65
NH ₄ NO ₃ -54 % НГД-41 % KNO ₃ -5 %	10-500 500-1000	0,26 плато	0,433	0,45	1,0	1,65	2,5	3,50	3,90	4,15	4,25
u_m , НГД, г/см ² сек	1-600 650-1000	0,011 0,871	0,835 0,15	0,15	0,230	0,74	0,95	1,55	2,05	2,4	2,45

влияния присутствующего в молекуле металла, но и как горючей добавки к окислителю. Однако селитра при добавлении к ней фуксина начинает гореть лишь при 150 ат и до 300—400 ат горит со скоростью значительно меньшей, чем в присутствии изученных ранее [13] неорганических катализаторов, таких как хромат и бихромат калия, окись хрома, хлориды натрия, бария и меди; при давлениях выше 400 ат каталитическое действие фуксина становится равнозначным действию бихромата и хромата калия¹.

Как было установлено ранее [14], нитрогуанидин, кроме древесного угля, является единственной органической добавкой, в присутствии которой селитра начинает гореть при атмосферном давлении. В табл. 2 и на рис. 6 представлены данные по горению стехиометрической смеси аммиачной селитры с НГД в чистом виде и при добавлении наиболее эффективных катализаторов горения НГД (CuCl) и селитры (K₂Cr₂O₇). Кривую $u(p)$ для стехиометрической смеси селитры с НГД можно разбить на 3 участка: до 250 ат скорость горения растет с давлением по линейному закону, в области 250—500 ат скорость горения от давления не зависит, а затем начинает возрастать по мере увеличения давления. Добавление бихромата калия вдвое увеличивает скорость горения указанной смеси. Каталитическое действие хлорида меди максимально при

¹ В присутствии солей шестивалентного хрома селитра горит даже при атмосферном давлении.

20 ат ($k=2,5$), затем оно уменьшается с увеличением давления до 2,0 при 50 и 100 ат и 1,5—1,7 в остальном исследованном диапазоне давлений.

Было изучено также горение стехиометрической смеси с нитратом калия, который является катализатором горения смеси аммиачной селитры с тротилом [14]. Увеличение скорости горения по сравнению с чистой смесью происходило вдвое при давлениях до 100 ат и в полтора раза — при более высоких. Все катализаторы резко увеличивают значе-

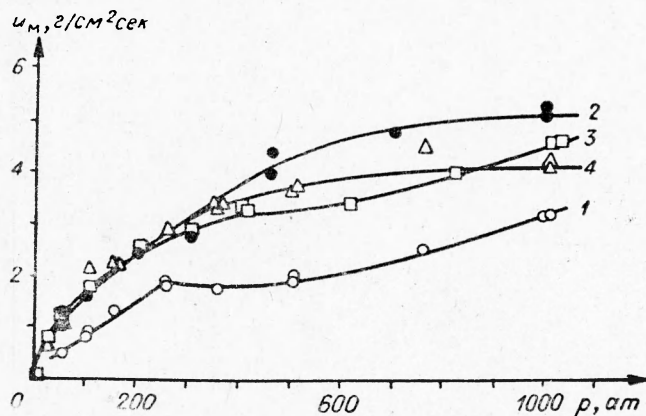


Рис. 6. Влияние катализаторов на горение стехиометрической смеси аммиачной селитры с нитрогуанидином. 1 — чистая смесь; 2 — с $K_2C_2O_7$; 3 — с $CuCl$; 4 — $CKNO_3$.

ние B и уменьшают ν . В присутствии хлорида меди при давлениях выше 500 ат коэффициенты B и ν практически не изменяются. Следует при этом напомнить, что при давлениях выше 400 ат бихромат калия более эффективен как катализатор для данной смеси, чем хлорид меди и нитрат калия. По-видимому, ведущим процессом при горении смеси в этой области давлений является разложение аммиачной селитры. В пользу этого предположения свидетельствует и сопоставление коэффициентов B и ν для смеси и чистого НГД, которое показывает, что в области низких давлений они практически совпадают с таковыми для чистого НГД, а при давлениях выше 500 ат коэффициент B для смеси значительно меньше, чем у чистого НГД, в то время как ν значительно больше. Таким образом, при низких давлениях скорость горения смеси определяется, по-видимому, разложением НГД в процессе горения, а при высоких — аммиачной селитры.

В заключение следует подчеркнуть, что насыщения каталитического действия добавок не наблюдается ни при горении чистого нитрогуанидина, ни его смеси с нитратом аммония даже при столь высоких давлениях как 1000 ат, аналогично тому как это имело место для смесей на основе нитрата аммония [13, 14]. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что даже в этих условиях термодинамическое равновесие не достигается.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Наиболее эффективные катализаторы горения нитрогуанидина в области низких давлений — пятиокись ванадия и хромат свинца, в области высоких — хлорид меди.

2. Увеличение скорости горения в присутствии катализаторов обусловлено большей полнотой протекания тех реакций, которые в их отсут-

ствии протекают более медленно, а так как с изменением давления реакции, определяющие скорость горения, изменяются, то одна и та же добавка может быть эффективным катализатором в одной области давлений и менее эффективным — в другой.

3. Эффективность каталитического действия комбинированных катализаторов значительно ниже эффективности их компонентов.

4. При горении стехиометрической смеси аммиачной селитры с нитрогуанидином скорость горения в области низких давлений определяется, по-видимому, разложением нитрогуанидина, а при высоких — аммиачной селитры. Скорость горения этой смеси удваивается при добавлении хлорида меди при давлениях до 300 ат и бихромата калия при более высоких.

5. Как для чистого нитрогуанидина, так и для его смеси с нитратом аммония с большинством изученных каталитических добавок насыщения каталитического действия не наблюдается даже при давлениях в 1000 ат.

*Поступила в редакцию
29/VI 1969*

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Arden, S. Powling. VI-th Symposium on Combustion (International). N. Y., 1957, p. 177.
2. J. A. Hicks. VIII-th Symposium on Combustion, 1962, p. 496.
3. J. B. Levy. J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 2, 3254.
4. J. B. Levy. J. Am. Chem. Soc. in 1954, 76, 14, 3790.
5. A. J. Apin, Yu. V. Nariton, O. M. Todes. Acta Physiko-Chimica, 1936, 5, 655.
6. L. Phillips. Nature, 1950, 165, 564; 1947, 160, 753.
7. G. K. Adams, C. E. H. Bawn. Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 494.
8. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
9. А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 1968, 181, 2, 383.
10. Ф. Стоун. Электронный фактор в хемсорбции и катализе. В кн. «Химия твердого состояния». Под ред. В. Гарнера. М., ИЛ, 1961, стр. 528.
11. В. В. Поповский, Г. К. Боресков. Физика и физико-химия катализа. Под ред. С. З. Рогинского и О. В. Крылова. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 67.
12. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
13. A. P. Glaskova, Explosifs, 1967, 1, 5.
14. А. П. Глазкова. Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1952.
15. James Taylor and A. C. Hutchinson. Patent U. S. 260439 (1952).
16. К. К. Андреев. Докл. АН СССР, 1946, 53, 237.
17. D. Price and A. R. Clairmont. 12-th Symposium on Combustion (International) Poitiers, 1968.
18. В. К. Боболев. Канд. дисс. ИФХ АН СССР, М., 1946.
19. А. П. Глазкова. ФГВ, 1966, 2, 1, 59.
20. J. Whetstone. Ind. Eng. Chem., 1952, 44, 11, 2663.
21. З. Г. Поздняков. Сб. «Буровзрывные работы в горной промышленности». М., Госгортехиздат, 1962.