

ГОРЕНИЕ НИТРАТА ГИДРОКСИЛАММОНИЯ

Б. Н. Кондриков, В. Э. Анников, В. Ю. Егоршев, Л. Т. Де Лука*

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва
*Миланский технический университет, 20133 Милан, Италия

Горение твердого кристаллического нитрата гидроксиламмония и растворов на его основе изучено в интервале давлений $0,1 \div 36$ МПа в бомбе постоянного давления. Обнаружена необычно сильная зависимость скорости горения от давления для кристаллического вещества, раствора его в воде с концентрацией ≈ 9 моль/л и раствора, содержащего в качестве горючего нитрат этаноламина: при давлении до ≈ 10 МПа скорость пропорциональна давлению в степени от 1,5 до 2,6. Твердое вещество сохраняет эту тенденцию до ≈ 20 МПа, а для растворов, горящих в турбулентном режиме, при давлении выше 10 МПа рост скорости с давлением резко уменьшается. В ряде случаев, как было обнаружено ранее, наблюдается даже снижение скорости при росте давления. Дано объяснение особенностям горения в турбулентном режиме. Предложена модель, описывающая ламинарное горение твердого вещества. Найдены кинетические константы ведущей реакции горения.

ВВЕДЕНИЕ

Горение водных растворов на основе нитрата гидроксиламмония (НГА) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$ впервые описано Р. Комером [1] применительно к проблеме разработки жидкого пороха для артиллерийских орудий, привлекавшей внимание исследователей в США в течение нескольких десятилетий. Опыты, проведенные У. МакБратни в бомбе постоянного давления, показали, что горение жидкого пороха — процесс нестабильный, характеризующийся большим разбросом скоростей горения. Причем эта скорость, по сравнению с обычными артиллерийскими порохами, необычно велика (при $p = 40$ МПа, например, $u = 9 \div 14$ см/с вместо $3 \div 5$ см/с для обычных порохов). Оказалось также, что скорость горения зависит от вязкости жидкости и диаметра трубки. Существенно новым моментом была впервые описанная в [1] аномальная зависимость скорости горения пороха от давления: в интервале $p = 40 \div 80$ МПа скорость при повышении давления уменьшалась.

В диапазоне $p = 100 \div 300$ МПа скорость горения жидкого пороха, желатинированного гуаргамом (1,5 % «Ягуар Плюс»), была существенно меньше, чем нежелатинированного. Она слабо зависела от диаметра трубки и отвечала степенному закону

$$u = 0,09p^{1,27} \quad (u, \text{мм/с}; p, \text{МПа}) \quad (1)$$

с необычно большим показателем степени при p .

В интервале $p = 20 \div 100$ МПа зависимость скорости горения желатинированного пороха от давления может быть описана степенным законом вида

$$u = Bp^\nu, \quad (2)$$

где (в тех же единицах) $B = 9 \div 10$, а показатель степени необычно мал: $\nu = 0,22 \div 0,27$. Эта зависимость воспроизведена в работе У. МакБратни и Дж. Вандерхофа ([2] цит. по [6]).

Горение растворов НГА и смеси НГА с нитратом триэтаноламина (НТЭА) в воде изучал С. Возен [3–5]. Он подтвердил сильное положительное влияние эффективного диаметра трубки и отрицательное влияние давления на скорость горения водных растворов НГА. В этих же работах установлено, что при давлении выше предельного (но ниже 35 МПа — верхнего предела измерений в экспериментах) при горении в узких ($1 \times 1,8$ мм) каналах прямоугольного сечения на кривых $u(p)$ наблюдается горизонтальный участок. Массовая скорость горения на этом участке, измеренная для концентраций [НГА] 5,20, 7,02 и 9,20 моль/л, отвечает соотношению

$$u_m = -3,6 + 17,2 [\text{НГА}], \quad [\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})]. \quad (3)$$

В трубках квадратного сечения (5×5 мм), в том интервале давления, где для узких трубок на зависимости $u(p)$ отмечен горизонтальный участок, скорость проходила через минимум.

Аномальный характер зависимости $u(p)$ был недавно подтвержден для жидкого поро-

ха ХМ46 в работе [6]. При повышении давления от 2 до 7 МПа в бомбе постоянного давления скорость горения в трубках из кварцевого стекла диаметром 7 и длиной 75 мм возрастала от 10 до 24 см/с. При $p = 7 \div 20$ МПа она постепенно уменьшалась до 10 см/с, а между точками 20 и 23 МПа резко падала до ≈ 2 см/с. Основной причиной уменьшения скорости, как полагают авторы [6], является теплообмен между пламенем и стенками трубки. В трубках диаметром 6,5 мм, склеенных из двух слоев кальки, резкого падения скорости горения в интервале $p = 20 \div 23$ МПа не наблюдалось. После максимума при $p = 7$ МПа скорость постепенно снижалась до $\approx 7,5$ см/с при $p = 28$ МПа, а затем даже несколько увеличивалась, достигая 10 см/с при $p = 50 \div 70$ МПа. Относительно того, что жидкий порох горит приблизительно в десять раз быстрее желатинированного, авторы [6] лишь заметили, что желатинизатор существенно влияет на скорость горения.

В [7] авторы использовали соотношение (3) для построения модели процесса горения и вычисления кинетических констант в предположении, что скорости горения на горизонтальных участках зависимости $u(p)$ соответствуют кондуктивному режиму горения. В действительности это предположение недостаточно обосновано. Фотографии, приведенные в [4], отчетливо показывают, что горение на горизонтальном участке кривой $u(p)$ есть некоторая разновидность конвективного режима. Используя эти данные и рассчитанную довольно условно температуру реакционной зоны, авторы [7] нашли энергию активации ($14 \div 18$ ккал/моль) и предэкспонент ($(3 \div 5) \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$).

Из этого краткого обзора следует, что в рамках тематики совещания «Ошибки и шумы в экспериментах по горению энергетических материалов» (Милан, 15–16 марта 1999 г.) исследование горения нитрата гидроксиламмония являет собой почти недостижимый пример если не ошибок, то уж точно — шумов. Это обусловлено, прежде всего, сложной природой процесса разложения солей азот- и кислородсодержащих кислот и их водных растворов. К тому же на сложные химические реакции, определяющие скорость стационарного ламинарного кондуктивного горения, накладываются особенности горения недостаточно изученных жидких веществ.

Представляется странным, что при столь интенсивном и продолжительном изучении горения растворов НГА твердое кристаллическое вещество, которое могло бы дать реперную кривую для сравнения со всеми остальными системами, до сих пор в рассматриваемом отношении не изучалось. Данная работа призвана восполнить этот пробел и установить связь между горением водных растворов и горением кристаллического вещества.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

НГА получали взаимодействием нитрата бария и сернокислого гидроксиламмония. Реагенты растворяли в горячей воде, и при перемешивании раствор нитрата бария приливали к раствору сернокислого гидроксиламмония в эквимольном соотношении. Выпавший остаток сульфата бария отделяли с помощью центрифугирования. Раствор НГА проверяли на отсутствие ионов бария и сульфат-ионов, приливая к пробе раствора соответственно растворы сульфата гидроксиламмония или нитрата бария. Полученный раствор упаривали в фарфоровой чашке на водяной бане, переливали в стеклянный стаканчик и помещали в морозильную камеру при температуре 263 К. Через сутки выпавшие кристаллы отфильтровывали и хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

Нитрат моноэтаноламина (НЭА) получали нейтрализацией этаноламина азотной кислотой. При этом кислотность среды контролировали с помощью рН-метра. Слив кислоты прекращали при $pH = 5$. Полученный раствор упаривали на водяной бане и помещали в морозильную камеру. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и хранили в эксикаторе.

Для приготовления всех растворов, кроме раствора с концентрацией 8,6 моль/л, использовали кристаллические НГА и НЭА. Концентрацию раствора определяли титрованием 0,1 N раствором NaOH. При приготовлении раствора смеси нитратов сначала готовили раствор НГА, титрованием определяли точную его концентрацию, при необходимости корректировали ее, после чего растворяли навеску менее гигроскопичного НЭА. Раствор концентрацией 8,6 моль/л получали нейтрализацией 50 %-го раствора гидроксиламмина 70 %-й азотной кислотой (до $pH = 5$). Полученный раствор хранили в морозильнике. Желатинизацию раствора проводили, присыпая к готовому раствору нитратов при постоянном перемешива-

нии кристаллический полиакриламид (производства Японии). Смесь выдерживали при периодическом перемешивании до полного набухания полиакриламида. Структурирование желатинированного раствора НГА осуществляли формалином, добавляя к кристаллическому полиакриламиду (2,5 %), который структурируется плохо, 0,2 % измельченного гранулированного полиакриламида (технический продукт, «Полиакриламид гранулированный сульфатный», ОСТ 95.284-82). Полученную смесь заливали в трубочки для определения скорости горения. Структурирование завершалось через 1–2 ч после приготовления состава. К сожалению, при хранении структура состава менялась, происходила заметная эксудация водного раствора, желатина становилась неоднородной и «хрупкой».

Исследованию подвергались:

- 1) кристаллический НГА,
- 2) раствор модельного жидкого пороха: 57,5 % НГА, 37,5 % НЭА, 5,0 % воды,
- 3) желатинированный раствор модельного жидкого пороха: 55,4 % НГА, 36,5 % НЭА, 5,6 % воды и 2,5 % полиакриламида,
- 4) раствор НГА в воде — 64/36 (9,2 моль/л НГА),
- 5) желатинированный и структурированный раствор НГА в воде по п. 4,
- 6) раствор НГА в воде 58/42 (8,6 моль/л НГА).

Методика приготовления зарядов и измерения скорости горения

Для определения скорости горения как кристаллического НГА, так и его водных растворов использовалась бомба постоянного давления объемом 1,5 л, снабженная окнами. Эксперименты проводили при $p = 0,1 \div 36$ МПа. Скорость горения фиксировалась на фотопленку с помощью барабанного фоторегистратора ФР-14. Ввиду того что при горении НГА свечение полностью отсутствует, съемка процесса обычно проводилась в проходящем, в ряде случаев — в отраженном свете. Жидкие водные смеси и растворы НГА испытывали в трубках из кварцевого стекла с внутренним диаметром 7,5 мм, длиной $30 \div 35$ мм. Во всех опытах

заряды поджигали с помощью спирали из никромовой проволоки.

Поскольку НГА — вещество чрезвычайно гигроскопичное, все работы по приготовлению зарядов (кроме прессования) проводились в «сухом боксе» над P_2O_5 . Навеску вещества помещали в прозрачную трубку из оргстекла с внутренним диаметром 7 мм и прессовали при $p = 200$ МПа. Средняя плотность заряда $(1,78 \pm 0,02)$ г/см³. Высота столбика НГА в трубке $7 \div 9$ мм. Полученные заряды оказались непригодными даже для непродолжительного хранения. На воздухе на открытом торце появлялся слой водного раствора НГА. При хранении в эксикаторе над P_2O_5 заряды «росли» — увеличивалась их высота. Поэтому после каждого прессования приготовленный заряд сразу переносили в бомбу постоянного давления для сжигания.

Для измерения температурного профиля при горении жидкого пороха, загущенного полиакриламидом, применялись вольфрамиевые микротермопары (80/20 и 95/5) толщиной 20 мкм. Медьконстантановые термопары со спаем размером 50 мкм, защищенные тонким слоем стекла, использовались для измерения температуры горения раствора 58/42.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

При атмосферном давлении НГА не способен к самоподдерживающемуся горению: при нагревании накаленной спиралью происходило медленное послойное разложение вещества с обильным пенообразованием. При удалении спирали процесс прекращался. При $p = 0,3$ МПа процесс способен к самораспространению, но скорость его необычно мала (всего 50 мкм/с). При увеличении давления скорость быстро растет. Показатель степени при p в законе скорости горения, равный 1,6 вплоть до давления 1,1 МПа, достигает значения 2,6 в интервале давлений $1,1 < p < 2,1$ МПа, а затем уменьшается до 1,5 в области $p = 2,1 \div 20$ МПа (рис. 1). Образование пены при горении остается видимым до $p \approx 3$ МПа. Никакого светового излучения при горении не наблюдается. Над слоем пены трубка заполнена темно-бурым диоксидом азота. По мере роста давления интенсивность окраски увеличивается.

Несмотря на очень высокую, близкую к максимальной, плотность заряда в трубке, при $p > 8$ МПа во многих опытах наблюдались резкие скачки на фоторегистрограммах, указыва-

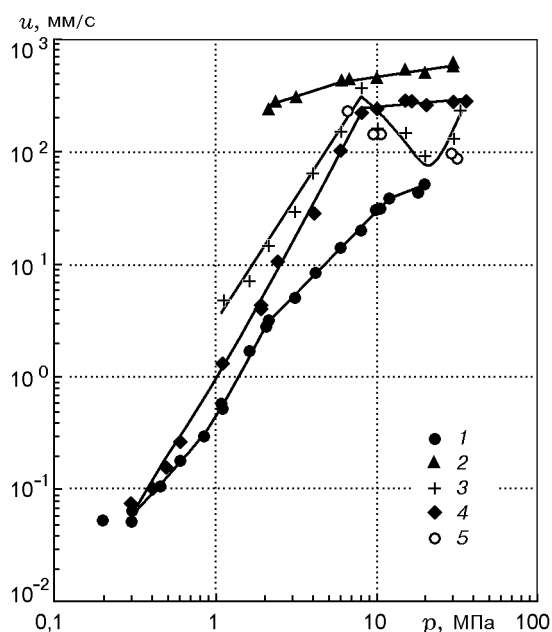


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления для кристаллического НГА (1), жидкого пороха состава 57,5 % НГА — 37,5 % НЭА — 5,0 % H_2O (2), желатинированного и структурированного раствора НГА в воде 64/36 (3), желатинированного раствора модельного жидкого пороха состава 55,4 % НГА — 36,5 % НЭА — 5,6 % H_2O — 2,5 % полиакриламида (4) и раствора НГА в воде 64/36 (5)

ющие на сильное увеличение скорости горения. Очевидно, продукты горения, прежде всего горячая вода, быстро проникают в тонкие зазоры между столбиком вещества и стенкой трубки, приводя к ускорению горения. Однако часть вещества в верхней части трубки в этих опытах сгорала в ламинарном режиме, и скорость горения могла быть замерена. При $p > 20$ МПа проскоки происходили сразу после поджигания. При $p > 20$ МПа скорость ламинарного горения измерить не удалось.

Беспламенное горение и обильное образование оксидов азота наблюдались и при горении 64 %-го водного раствора НГА. Однако скорость горения этого раствора гораздо больше, чем кристаллического вещества, процесс носит явно турбулентный характер, а зависимость $u(p)$ аномальная: при повышении давления скорость уменьшается. Раствор 58/42 удалось зажечь в трубке из кварцевого стекла диаметром 8,3 мм при $p = 1,6$ МПа. По окончании горения в трубке оставалось немного воды, со-

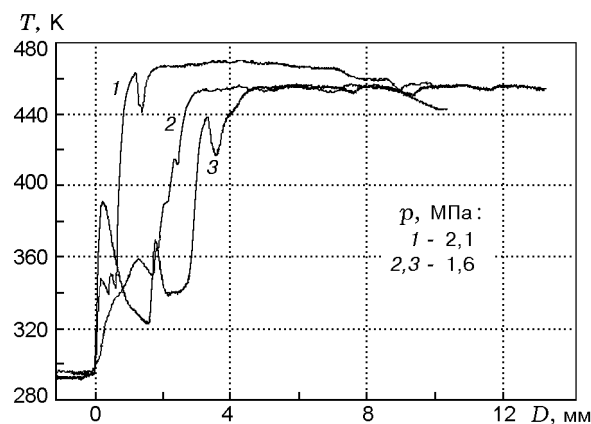


Рис. 2. Температурные профили при горении водного раствора НГА (8,6 моль/л) при давлении:

1 — 2,1 МПа, 2, 3 — 1,6 МПа

державшей заметное количество азотной кислоты. Титрование этого остатка, растворенного в дистиллированной воде, 0,1 N раствором NaOH позволило определить концентрацию кислоты: при $p = 1,6$ МПа она равнялась 3,8 моль/л, при $p = 3,0$ МПа $\approx 2,6$ моль/л. В опытах при $p = 30$ МПа кислотность раствора определяли при помощи индикаторной бумажки. Оказалось, что $pH \approx 3$, что отвечает концентрации кислоты всего 0,001 моль/л.

Измерение температуры при низком давлении ($p = 1,6$ и 2,1 МПа) было сильно затруднено ввиду большой концентрации кислоты в продуктах реакции. В опытах с незащищенной термопарой получались неожиданные температурные пики. Термопара, помещенная в тонкостенный стеклянный капилляр, позволила измерить максимальную температуру жидкости, горящей со скоростью $1 \div 3$ см/с (рис. 2). Она оказалась равной 453 К при $p = 1,6$ МПа и ≈ 470 К при $p = 2,1$ МПа.

Желатинированный и структурированный раствор (64 % НГА) горел при $p \leq 8$ МПа с сильной зависимостью скорости горения от давления, а при более высоком давлении давал кривую с минимумом (см. рис. 1).

Для желатинированного раствора, содержащего нитрат этаноламина, пенообразование характерно только при низких давлениях ($p \leq 0,4 \div 0,6$ МПа). В дальнейшем появляется яркое вторичное пламя, и пена исчезает. Этот раствор горел и при атмосферном давлении в трубках из плексигласа диаметром 12 мм. Скорость горения составляла 0,03 мм/с, обильная

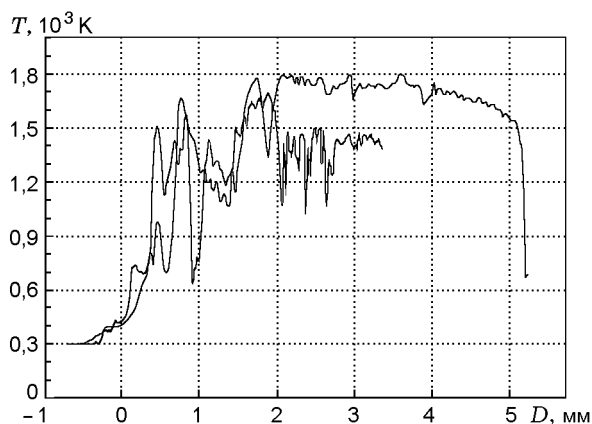


Рис. 3. Температурные профили при горении жидкого пороха состава 55,4 % НГА — 36,5 % НЭА — 5,6 % H₂O — 2,5 % полиакриламида при $p = 1,1$ МПа

пена заполняла всю внутреннюю полость трубки и переливалась через край, как пена хорошего пива. Измерение температуры пены в ходе горения дало значение 387 К.

Нежелатинированный жидкий порошок при $2 < p < 30$ МПа горел в турбулентном режиме с большой скоростью и слабой зависимостью ее от давления (см. рис. 1). Величина показателя ν при $p = 6$ МПа уменьшалась от 0,45 до 0,21, отрицательных значений ν получено не было.

Температурный профиль горения желатинированного пороха при $p = 1,1$ МПа показан на рис. 3. На нем отчетливо заметен маленький почти горизонтальный участок при $T \approx 400$ К, отвечающий, очевидно, температуре поверхности конденсированной фазы. Повышение температуры, следующее за этим участком и сопровождающееся интенсивными колебаниями, соответствует светящемуся пламени, возникающему при $p > 0,4 \div 0,6$ МПа. Зона максимальной температуры ($1700 \div 1800$ К) расположена на расстоянии не менее 1 мм от поверхности жидкости. Эта максимальная температура существенно выше, чем рассчитанная адиабатическая температура горящего твердого НГА (1150 К), и значительно ниже, чем результат такого же расчета для жидкого пороха (2450 К при $p = 1,0$ МПа).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конвективное горение водных растворов на основе НГА. Зависимость скорости конвективного горения от давления нежелатинированно-

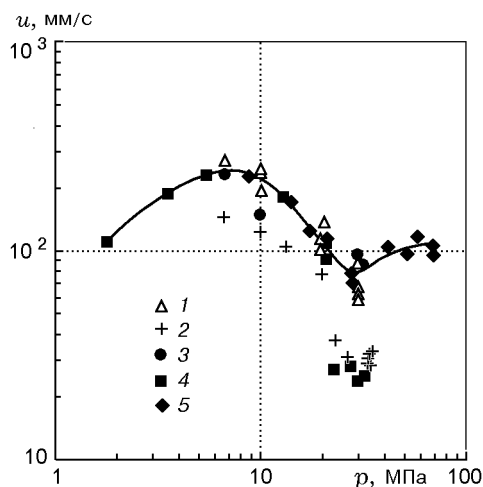


Рис. 4. Зависимость скорости горения от давления:

1 — жидкий порошок ХМ46 в кварцевых трубках с сечением 5×5 мм [3–5], 2 — ХМ46 в кварцевых каналах с сечением $1 \times 1,8$ мм [3–5], 3 — 64 %-го водного раствора НГА в кварцевых трубках диаметром 7 мм (данные настоящей работы), 4 — ХМ46 в кварцевых трубках диаметром 7 мм [6], 5 — ХМ46 в бумажных сгорающих трубках диаметром 6,5 мм [6]

го раствора НГА/H₂O (64/36), полученная нами в трубках диаметром 7 мм, близка к приведенной в работах [3–5] для того же раствора в трубках с поперечным сечением 5×5 мм (рис. 4). Она близка также к тщательно измеренным скоростям горения жидкого пороха ХМ46 в работе [6] в кварцевых трубках диаметром 7 мм. Несмотря на то, что ХМ46 содержит горючее, НТЭА и имеет адиабатическую температуру пламени по крайней мере в три раза выше, чем раствор НГА 64/36, в работах [3–5] жидкий порошок и водный раствор НГА горели практически одинаково, в ряде случаев скорость горения пороха была даже меньше, чем у раствора без НТЭА. Расхождение результатов (см. рис. 4) находится в пределах обычной, правда всегда довольно большой, погрешности измерения скорости турбулентного горения. Данные [3–5] в узких трубках ($1 \times 1,8$ мм) лежат несколько ниже только что рассмотренных, но также явно отвечают закономерностям конвективного режима и проявляют общую тенденцию к уменьшению скорости горения при повышении давления с единственным отличием, что в интервале $p = 26 \div 34$ МПа в узких трубках образуется плато при средней скорости горения ≈ 31 см/с, а в трубках больших размеров оно отсутствует.

Можно полагать, что падение скорости конвективного горения в интервале $p = 10 \div 30$ МПа — надежно установленный факт. Для объяснения снижения скорости необходимо принять во внимание, что сила, действующая на поверхность горячей жидкости при конвективном горении, пропорциональна повышению динамического давления [8]:

$$\Delta p \sim u_m^2 / \rho_g \sim p^{2\nu-1},$$

где u_m — нормальная скорость горения, ρ_g — плотность газа.

При $\nu < 1/2$ положительный отклик скорости горения на изменение давления, ($\partial \ln u / \partial \ln p > 0$) сменяется отрицательным ($\partial \ln u / \partial \ln p < 0$), приводя к общему уменьшению скорости горения при увеличении давления. Хорошо известно и объяснено также уменьшение скорости турбулентного горения при уменьшении диаметра трубки [8], наблюдавшееся С. Возеном при переходе от трубок сечением 5×5 мм к трубкам сечением $1 \times 1,8$ мм.

Если предположить, что зависимость $u(p)$ для стационарного кондуктивного горения нежелатинированного пороха примерно такая же, как для желатинированного (формула (2)), показатель степени $\nu = 0,25 \pm 0,03$ естественно объясняет общее падение скорости при увеличении давления, показанное на рис. 7 в работе [4]: рост давления в 5–6 раз приводит к уменьшению скорости в 2–3 раза. Более сильная зависимость кажущейся скорости горения от давления, представленная, например, на рис. 2 в работе [6], требует, видимо, дополнительных предположений. Можно полагать, что во всех исследованных случаях горение жидких смесей при высоком давлении происходит в конвективном режиме, скорость которого определяется преимущественно гидродинамическими причинами.

Различия между разными режимами конвективного горения пока не могут быть установлены сколько-нибудь определенным образом. В работе [9] горение диэтиленгликольдинитрата в стеклянных капиллярах диаметром всего 1 мм в области $p = 7 \div 15$ МПа осуществлялось в конвективном режиме, скорость которого при $p = 15$ МПа равна ≈ 70 мм/с. Это по крайней мере в три раза больше скорости, полученной экстраполяцией зависимости $u = 2,1p^{0,865}$, установленной для кондуктивного горения этого вещества при $p = 0,1 \div 7$ МПа. Мы не знаем, к сожалению, какой режим реа-

лизуется в трубках очень малого диаметра. Из фотографий работы [4] можно сделать вывод, что в любом случае это не кондуктивный режим, а какой-то промежуточный процесс, явно связанный с искривлением формы горячей поверхности. Уместно отметить, что точно такие же фотографии были получены при горении тонкоизмельченного пикрата калия в плоских зарядах очень малой плотности ($\approx 0,4$ г/см³) между пластинами из плексигласа [10]. Горение этих зарядов происходило явно в конвективном режиме.

Любопытный факт состоит в том, что резкое падение скорости горения в работах [3–5] наблюдается в интервале давлений $p = 20 \div 23$ МПа, где рассчитанная предельная скорость горения по Ландау больше скорости горения желатинированного раствора.

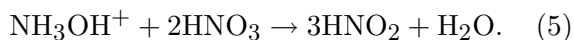
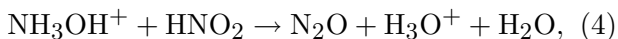
Предельная скорость горения по Ландау [8]:

$$u_m^* = \sqrt[4]{4\rho g \rho_g^2 \sigma} \approx 2,5 \sqrt{p/p_0},$$

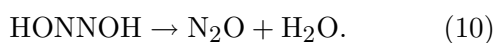
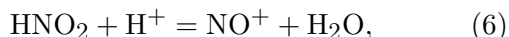
где σ — поверхностное натяжение, p_0 — атмосферное давление, ρ — плотность жидкости. При $p = 20$ МПа, где происходит резкое падение скорости, из этой формулы следует, что $u_m^* = 35$ кг/(м²·с). Формула (2) при $\nu = 0,27$, $B = 9,5$ ($\rho = 1,44$ г/см³) дает значение $u_m = 31$ кг/(м²·с): предельная скорость больше скорости нормального горения, следовательно, конвективный режим горения затруднен.

Результаты опытов с водными растворами НГА, полученные на нашей установке, в основном согласуются с данными предшествующих работ. Очевидное исключение представляют собой зависимости (см. рис. 1), относящиеся к жидкому пороху, который содержит моноэтаноламиннитрат вместо триэтаноламиннитрата, использовавшегося в предыдущих работах, и очень малое (5 %) количество воды. Нежелатинированный раствор (верхняя кривая на рис. 1) обнаруживает монотонную зависимость $u(p)$ в координатах $\lg p$ — $\lg u$ вплоть до $p = 30$ МПа. Отмечается только уменьшение показателя степени от 0,45 до 0,21 при $p = 6$ МПа. Желатинированный вариант этого жидкого пороха характеризуется быстрым увеличением скорости горения при повышении давления от 0,3 до 9 МПа, где $\nu = 2,5 \pm 0,2$, и резким уменьшением скорости горения при $p > 9$ МПа, соответствующим значению $\nu \approx 0,13$ в интервале $p = 9 \div 30$ МПа.

Химия термического разложения водных растворов НГА. Термодинамические расчеты в случае твердого кристаллического НГА с образованием продуктов распада, находящихся в термодинамическом равновесии, дают адиабатическую температуру 1150 К при $p = 10$ МПа. Результаты расчета показывают, что азотная кислота в продуктах практически отсутствует. Ее образование, так же как образование оксидов азота при горении НГА, ясно указывает, однако, что эта равновесная температура, по крайней мере в условиях наших опытов, не достигается. Расчет действительно выделяющегося тепла, должен быть основан на реакциях, выявленных в работах по кинетике распада НГА. Кинетические эксперименты проводились преимущественно в разбавленных водных растворах НГА или в смесях гидроксиламина и азотной и/или азотистой кислот [11–16]. Основные реакции, постулируемые в большинстве кинетических работ, приведены ниже:



Детальный механизм этих превращений приведен в ряде работ, например в [13]:



Анализ последовательности реакций (6)–(10) в предположении, что концентрации NO^+ и NH_3ONO^+ постоянны, приводит к уравнению для скорости реакции:

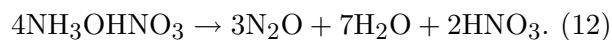
$$W = \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{(k_6 k_7 / k_{-6}) [\text{HNO}_2] [\text{NH}_3\text{OH}^+] [\text{H}^+]}{1 + (k_{-7} / k_8) [\text{H}^+]}, \quad (11)$$

которая линейна по отношению к концентрации HNO_2 , NH_3OH^+ и $[\text{H}^+] \sim [\text{HNO}_3]$. Энергия активации образования азотистой кислоты (реакция (5)) равна 105 кДж/моль [12]. Расход азотистой кислоты (реакция (4)) характеризуется энергией активации 65 кДж/моль. Следова-

тельно, повышение температуры благоприятствует прохождению реакции (5) по сравнению с реакцией (4). Поскольку гидроксиламин присутствует в растворе почти исключительно в виде NH_3OH^+ уравнение для скорости реакции содержит концентрацию именно этого компонента.

Разложение разбавленных водных растворов НГА в проточном реакторе при высокой температуре ($T = 425 \div 480$ К) и при $p = 27,5$ МПа был изучен в работах [15, 16]. Получено нечто вроде теплового взрыва этого раствора в реакторе. Индукционный период рассматривался в рамках теории адиабатического теплового взрыва и обнаружил зависимость энергии активации от концентрации НГА. При концентрации НГА $0,87 \div 1,52$ моль/л энергия активации равна (129 ± 29) кДж/моль, при $1,58 \div 1,74$ моль/л — (66 ± 8) кДж/моль. Результаты для очень разбавленных растворов (0,1 и 0,2 моль/л) при $T = 463 \div 523$ К дали значенные энергии активации (103 ± 21) кДж/моль, а $\lg_{10}(k_0 [\text{c}^{-1}]) = 9,1 \pm 2,2$.

Общее стехиометрическое уравнение имеет вид



Разложение расплава НГА при $T = 358 \div 394$ К описано в работе [17]. Обнаружено, что разложение происходит по автокаталитической реакции второго порядка — скорость растет во времени пропорционально квадрату глубины превращения. Начальная скорость распада пропорциональна квадрату концентрации азотной кислоты, образующейся за счет диссоциации соли. Эффективная энергия активации этого процесса — $(15,3 \pm 1,8)$ ккал/моль.

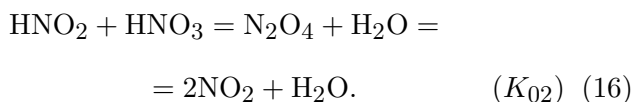
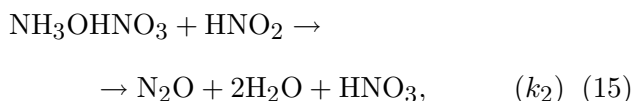
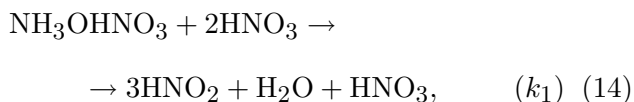
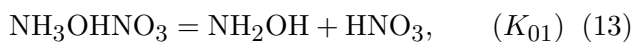
В [18] описаны эксперименты с тонкой пленкой НГА, равномерно нанесенной на металлическую ленту, нагревавшуюся электрическим током. При $p = 1,4$ МПа и скорости нагрева 80 К/с распад начинается при $T \approx 470$ К и приводит к разогреву металлической ленты до температуры на $30 \div 40$ К выше, чем температура ленты без НГА. В интервале $493 < T < 613$ К эта разность температур в основном сохраняется, слабо уменьшаясь по мере роста температуры ввиду растворения вещества в продуктах реакции, главным образом в воде, и, возможно, ввиду образования тонкого слоя газа между веществом и поверхностью ленты, создающего дополнительное тепловое сопротивление.

Горение твердого НГА. Расчет кинетических констант. Во всех предшествующих работах справедливо предполагалось, что при умеренно повышенном давлении (по крайней мере, до $p \approx 30$ МПа) ведущая реакция горения идет в конденсированной фазе. Возможно, что при высоком давлении, когда формула (2) сменяется формулой (1), ведущая реакция становится газофазной. Эта область горения НГА в данной работе не рассматривается.

Первая попытка рассчитать кинетические константы реакций, ответственных за характеристики горения составов на основе НГА, принята в [7]. Были использованы скорости горения на горизонтальных участках зависимости $u(p)$, полученные в [3–5]. Предполагалось, что это скорости стационарного кондуктивного горения. Выше показано, что эти скорости относятся не к кондуктивному, а к конвективному режиму горения, следовательно, невозможно предсказать, как они соотносятся со скоростями кондуктивного горения (единственными данными, которые могут быть подвергнуты кинетической обработке при современном состоянии теории горения).

Механизм кондуктивного горения НГА, который может быть построен на результатах, полученных в данной работе и в [17, 18], должен учесть три момента: сильную (квадратичную) зависимость скорости распада от концентрации HNO_3 , преобладающую роль реакции (5) при высокой температуре и возможность образования оксидов азота.

Простая кинетическая модель, содержащая только реакции типа (4) и (5) и очевидные равновесия (13), (16), удовлетворяет всем этим требованиям:



Обозначив концентрации: $[\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3] = h$, $[\text{NH}_2\text{OH}] = x$, $[\text{HNO}_3] = y$, $[\text{HNO}_2] = z$, запишем кинетические уравнения

$$\begin{aligned} -\frac{dh}{dt} &= k_1hy^2 + k_2hz, \\ -\frac{dy}{dt} &= k_1hy^2 - k_2hz, \\ \frac{dz}{dt} &= 3k_1hy^2 - k_2hz, \\ xy &= K_{01}h. \end{aligned} \quad (17)$$

Начальные условия: $t = 0$, $z = 0$, $h = h_0$, $x_0 = y_0$, $y_0 = \sqrt{K_{01}h_0}$. Стехиометрии (12) отвечает решение системы (17) в виде

$$y = y_0 + 0,5(h_0 - h - z). \quad (18)$$

Считая концентрацию наиболее реакционноспособной частицы HNO_2 по окончании периода развития реакции приблизительно постоянной, находим кажущуюся константу скорости:

$$k = -\frac{d \ln h}{dt} = 4k_1y^2. \quad (19)$$

При $t = 0$ $y = y_0$ в соответствии с результатом [17]

$$w_0 = 4k_1y_0^2. \quad (20)$$

Поскольку на последующих стадиях $y \gg y_0$, при $h \gg z$ уравнение (18) дает $y = (h_0 - h)/2$ и $k = k_1(h_0 - h)^2$. То есть, опять-таки, в соответствии с [17]

$$-\frac{d \ln(1 - \eta)}{dt} = (k_1h_0^2)\eta^2,$$

где $\eta = (h_0 - h)/h_0$ — глубина превращения.

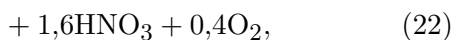
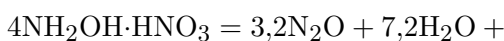
Теория скорости распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе разработана только для простых реакций нулевого и первого порядков и автокаталитической реакции первого порядка [19]. Автокатализ второго порядка требует модификации теории. До тех пор, пока это не сделано, предположим, что основная доля тепловыделения реализуется в конденсированной фазе при температуре, близкой к температуре поверхности, и некоторой достаточно большой концентрации HNO_3 , т. е. осуществляется обычная модель для реакции нулевого порядка. Температура поверхности считается близкой к температуре кипения воды. Это предположение подтверждается тем, что при давлении ≈ 20 МПа, близком к критическому давлению воды, кривая $u(p)$ НГА (см. рис. 1) начинает насыщаться. При давлении выше критического рост температуры поверхности при повышении давления прекращается. Соответственно, не растет и скорость горения.

Запишем уравнение для скорости горения в общем виде применительно к модели, в которой существует поверхность раздела жидкость — газ и температура этой поверхности не зависит от теплоты реакции, очень чувствительной к внешним условиям и плохо определяемой:

$$u^2 = \frac{2\kappa QRT_s^2 k_0 \exp(-E/RT_s)}{\bar{c}_p [T_s - T_0 + (L/\bar{c}_p)]^2 E}, \quad (21)$$

где κ — коэффициент температуропроводности раствора, как обычно, близкий к $0,1 \text{ мм}^2/\text{с}$; Q — теплота реакции; R — универсальная газовая постоянная; T_s — температура кипения воды; k_0 и E — эффективные константы уравнения Аррениуса; \bar{c}_p — средняя теплоемкость в интервале от T_0 до T_s , T_0 — начальная температура (293 К); L — теплота растворения НГА (22 кДж/моль или 230 кДж/кг).

Теплота реакции составляет 1,7 МДж/кг по уравнению (12) (N_2O — газ, HNO_3 негидратированная) и 1,6 МДж/кг по уравнению



рекомендованному в работе [18]. Последнее значение совпадает с измеренным экспериментально [17] и принимается за величину Q в последующих расчетах.

Представим формулу (21) в виде, удобном для расчета кинетических констант:

$$\ln y = \ln a - E/2RT_s, \quad (23)$$

где $y = u[T_s - T_0 + (L/\bar{c}_p)]/T_s$, $a = 2\kappa Q R k_0 / \bar{c}_p E$. Экспериментальные данные, отвечающие зависимости (23), представлены на рис. 5 в координатах $1/T_s$ — $\lg y$. Хорошо видны три основных участка этой зависимости: 1 — при $p < 1,1$ МПа; 2 — при $1,1 < p < 2,1$ МПа; 3 — при $2,1 < p < 20$ МПа. Коэффициенты уравнения (23) и кинетические константы E и k_0 представлены в таблице.

При расчете использованы параметры: $\kappa = 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; $Q = 1,6 \text{ МДж/кг}$; $\bar{c}_p = 2 \text{ кДж/кг}$; $L = 230 \text{ кДж/кг}$.

На последнем участке эффективная энергия активации E равна 111 кДж/моль, что практически совпадает с энергией активации реакции (5) — 107 кДж/моль, измеренной в работе [12] в интервале $T = 289 \div 308 \text{ К}$, и со значением 105 кДж/моль, полученным из зависимости эффективной константы скорости реакции распада НГА от температуры в интервале

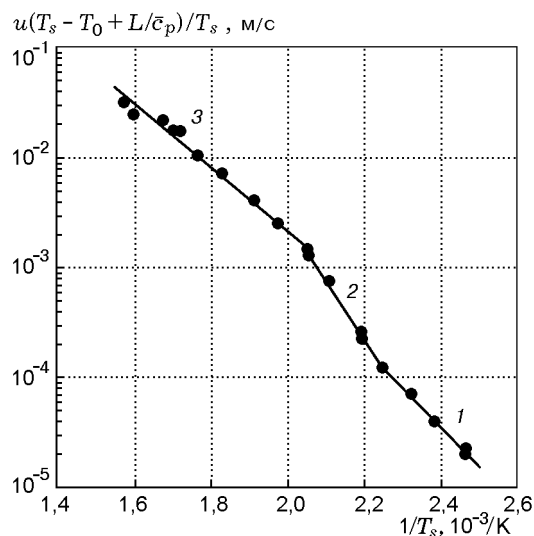


Рис. 5. Зависимость (23):

1 — при $p < 1,1$ МПа, 2 — $1,1 < p < 2,1$ МПа, 3 — $2,1 < p < 20$ МПа

$T = 460 \div 530 \text{ К}$ при $p = 27,5 \text{ МПа}$, приведенной в работе [16].

Предэкспоненциальный множитель в [15, 16] составляет $10^9 \div 10^{10} \text{ с}^{-1}$, т. е. в $10^4 \div 10^5$ раз меньше, чем дает расчет по величине a , приведенной в таблице. По-видимому, это означает, что концентрация азотной кислоты или исходного НГА в реакционной зоне при горении НГА в 10^2 раз больше, чем в опытах [15, 16]. Действительно, в [16] концентрация НГА составляет $0,1 \div 0,2 \text{ моль/л}$, тогда как в наших опытах она примерно в сто раз выше. Соответственно выше и концентрация азотной кислоты.

Предполагается, что только участок 3 зависимости $y(1/T_s)$ при давлении $p = 2 \div 20 \text{ МПа}$ определяется температурой кипения основного конденсированного продукта реакции — воды — при данном давлении. Можно полагать, что при $p < 2 \text{ МПа}$ температура поверхности к-фазы определяется температурой кипения раствора окислов азота и азотной кислоты в воде, которая ниже температуры кипения воды. Жидкость начинает кипеть при этой более низкой температуре. Поскольку у раствора ниже и теплота испарения, температура его кипения растет при повышении давления быстрее, чем у воды, и при $p \approx 2 \text{ МПа}$ температура зоны реакции становится равной температуре кипения воды. Скорость реакции и скорость горения приближаются к уровню, соответствующему зависимости $T_s(p)$ воды. Оценить T_s при $p < 2 \text{ МПа}$ в принципе можно, продлив пря-

Таблица

Константы уравнения (23) и формально-кинетические параметры реакций горения НГА

Участок кривой рис. 5	p , МПа	ν	a , м/с	$E/2R$, К	E , кДж/моль	$\lg(k_0 [c^{-1}])$
1	< 1,1	1,63	17077	8334	139	16,5
2	1,1 ÷ 2,1	2,57	$2,095 \cdot 10^8$	12538	208	24,8
3	2,1 ÷ 20	1,48	1373	6690	111	14,2

мую, полученную при высоком давлении, вправо от точки $x = 0,002$, $y = 0,002$. При данном давлении и скорости горения можно найти значение T_s , отвечающее данной скорости реакции в к-фазе. При $p = 1,1$ МПа такая экстраполяция дает температуру 410 К вместо 456 К (точка кипения воды при этом давлении). Экспериментально эта температура определена для жидкого пороха (см. рис. 3). Она равна ≈ 400 К (безусловно не 456 К).

Рассмотрим в свете этих замечаний результаты измерения температуры поверхности при горении смеси нитрата аммония с магнием и бихроматом аммония (AN/Mg/AD 82/15/3) [20]. Температурные профили при горении этой смеси были получены с помощью термопар из тонких (35 мкм) проволочек ВР 80/20 — ВР 95/5. Термопары вводили в образчик для сжигания, помещая спай между двумя маленькими таблетками смеси, которые затем склеивали между собой. Для того чтобы получить температуру поверхности, температурные профили обрабатывали двумя способами. Первый, визуальный, состоял в отыскании точки резкого изменения наклона кривой $T(x)$, второй, аналитический, — в получении координат пика на первой производной кривой $T(x)$. Тщательная обработка данных по зависимости температуры T_s смеси AN/Mg/AD (82/15/3) от давления в интервале 2,2 ÷ 4,1 МПа показала небольшое, но заметное систематическое превышение данных, полученных аналитическим методом.

Результаты опытов приведены на рис. 6 в координатах $1/T_s$ — $\lg p$. Прямая, соединяющая все точки, за исключением полученных при давлении 2,0 МПа, близком к предельному давлению горения этой смеси, дает соотношение

$$p = 21,3 \exp(-1470/T) \quad (p, \text{МПа}). \quad (24)$$

Для сравнения на рис. 6 нанесены две прямые, представляющие собой зависимость $p(T_s)$ (или $T_s(p)$) при испарении воды (прямая 2)

и диссоциации нитрата аммония [21] (прямая 1). Легко видеть, что линия диссоциации не имеет непосредственного отношения к экспериментальным точкам, по крайней мере в интервале $p = 2,0 \div 3,5$ МПа. Однако в данном случае то же самое можно сказать и про прямую, отражающую зависимость температуры кипения воды от давления. По-видимому, в указанном интервале давлений у поверхности горения образуется раствор нитрата аммония в воде. По мере роста давления и температуры содержание воды в приповерхностном слое уменьшается, и точка кипения раствора смещается в сторону линии диссоциации нитрата аммония. При $p = 3,5$ МПа зависимость $T_s(p)$ пересекает линию диссоциации. При условиях, когда ведущая реакция происходит в конденсированной фазе, дифференцирование (21) приводит к выражению

$$E = 2R \left[\frac{T_0 T_s}{T_s - T_0} - \nu \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T_s)} \right]. \quad (25)$$

Производная в скобках равна -1470 К (из соотношения (24)). Соответственно получаем $E = 5,8$ ккал/моль = 24,3 кДж/моль для реак-

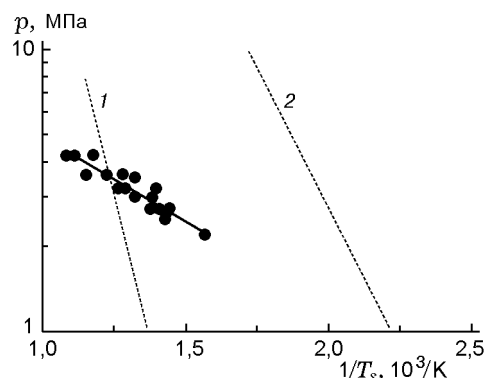


Рис. 6. Влияние давления на температуру поверхности для смеси AN/Mg/AD (82/15/3) (точки):

1 — зависимость $p(T_s)$ при диссоциации нитрата аммония, 2 — при кипении воды

ции магния с аммиачной селитрой и, может быть, водой. Это значение близко к эффективной энергии активации реакции окисления магния, которая, несомненно, имеет очень маленький энергетический барьер. Можно полагать, что она является уточненным значением энергии активации окисления магния, рассчитанной в работе [20] в предположении, что $T_s(p)$ является именно зависимостью $T_{\text{кип}}(p)$ воды.

Если твердый НГА при высоком давлении, как все же можно полагать, разлагается при температуре, близкой к температуре кипения основного продукта реакции — воды, а скорость горения смеси AN/Mg/AD является результатом движения T_s вдоль линии, соединяющей линию точек кипения воды с линией диссоциации нитрата аммония, то горение ADN, как показано совсем недавно [22], регулируется при умеренном давлении почти исключительно температурой диссоциации нитрата аммония. Имея высокую температуру диссоциации, нитрат аммония образует на поверхности твердого вещества слой горячей жидкости, в которой ADN быстро разлагается.

Рассчитаем кинетические константы ведущей реакции, используя показатель степени в зависимости скорости горения от давления для ADN и теплоту диссоциации нитрата аммония. Показатель степени в законе горения равен 0,6 [22, 23]. При $d \ln p / d(1/T) = -9460 \text{ K}$ [21] для диссоциации нитрата аммония в соответствии с формулой (25) имеем $E = 24,4 \text{ ккал/моль} = 102 \text{ кДж/моль}$, что гораздо меньше значения $35,5 \text{ ккал/моль}$ ($148,5 \text{ кДж/моль}$), приведенного в работе [24] для изотермического распада ADN. Подставив это значение в уравнение (21) при $p = 0,1 \text{ МПа}$, $T_s = (600 \pm 7) \text{ K}$, $u = 5,2 \text{ мм/с}$ [22], $Q = 3 \text{ МДж/кг}$, $L/c_p = 60 \text{ K}$, $c_p = 2 \text{ кДж/кг}$, найдем $\lg(k_0 [\text{с}^{-1}]) = 10,5$.

Используя указанные кинетические константы и измеренную в работе [22] температуру $T_s = 663 \text{ K}$ при $p = 0,5 \text{ МПа}$, рассчитаем скорость горения при этом давлении — $u = 11,8 \text{ мм/с}$, в то время как экспериментально измеренное значение [22] равняется $13,6 \text{ мм/с}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые изучено горение кристаллического нитрата гидроксиламмония. В отличие от водных растворов НГА и жидких порохов на его основе, изучавшихся ранее, горение твердого вещества вплоть до $p = 20 \text{ МПа}$ распространяется устойчиво, со скоростью, быстро возвра-

стающей при повышении давления, и дает надежную реперную кривую $u(p)$, с которой теперь можно сравнивать обычно не вполне определенные данные для растворов.

2. Измерена концентрация азотной кислоты в конденсированных продуктах горения водного раствора НГА. При $p = 1,6$ и $3,0 \text{ МПа}$ она составляла соответственно $3,8$ и $2,6 \text{ моль/л}$.

3. Предложена кинетическая схема распада НГА при горении, и получены кинетические константы ведущей реакции ($E = 111 \text{ кДж/моль}$, $\lg(k_0 [\text{с}^{-1}]) = 14,2$), существенно отличающиеся от полученных ранее и хорошо согласующиеся со всей совокупностью сведений о горении НГА.

4. На основе теории конвективного горения жидких веществ предложено объяснение полученных ранее и подтвержденных в данной работе фактов о снижении скорости горения растворов НГА при повышении давления в интервале $8 \div 30 \text{ МПа}$ и резком падении скорости в ряде случаев при $p = 20 \div 23 \text{ МПа}$.

5. Данные по механизму горения НГА сопоставлены с нашими результатами измерений скорости и температуры горения смесей нитрата аммония с магнием и с данными по горению ADN, полученными А. П. Денисюком и А. Е. Фогельзангом с сотрудниками. В обоих случаях рассчитаны энергии активации ведущих реакций (соответственно 24 и 102 кДж/моль), а при горении ADN — и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса — $\lg(k_0 [\text{с}^{-1}]) = 10,5$.

6. Установлено, что замена нитрата триэтанолamina в составе жидкого пороха нитратом этанолamina приводит к устранению зоны снижения скорости на кривой $u(p)$ для участка конвективного горения. Во всем интервале давления ($p = 8 \div 30 \text{ МПа}$) скорость монотонно возрастала.

Авторы глубоко признательны профессору П. Каронне, а также Ф. Коцци и А. Миналли за помощь в работе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-32164 и 98-32167).

ЛИТЕРАТУРА

1. Comer R. H. Ignition and combustion of liquid monopropellants at high pressures // 16th Symp. (Intern.) on Combustion. 1976. P. 1211–1219.

2. **McBratney W. F. and Vanderhoff J. A.** High Pressure Windowed Chamber Burn Rate Determination of Liquid Propellant MX46. ARL Report ARL-TR-442. 1994.
3. **Vosen S. R.** The burning rate of hydroxylammonium nitrate-based liquid propellants // 22nd Symp. (Intern.) on Combustion. 1988. P. 1817–1825.
4. **Vosen S. R.** Concentration and pressure effects on the decomposition rate of aqueous hydroxylammonium nitrate solutions // Combust. Sci. Technol. 1989. V. 68. P. 85–99.
5. **Vosen S. R.** Hydroxylammonium nitrate-based liquid propellant combustion — interpretation of strand burner data and the laminar burning velocity // Combust. Flame. 1990. V. 82. P. 376–388.
6. **Chang Yi-P., Boyer E., Jennings T., and Kuo K.** Combustion behavior of XM46 liquid propellant // 24th Intern. Pyrotechnics Seminar. 1998. P. 625–635.
7. **Shaw B. D. and Williams F. A.** A model for the deflagration of aqueous solutions of hydroxylammonium nitrate // 24th Symp. (Intern.) on Combustion. 1992. P. 1923–1930.
8. **Переход горения конденсированных систем во взрыв** / А. Ф. Беляев, В. К. Боболев, А. И. Коротков, А. А. Сулимов, С. В. Чуйко. М.: Наука, 1973.
9. **Андреев К. К., Беспалов Г. Н.** О горении нитроглицерина // Теория ВВ / Под ред. К. К. Андреева, А. Ф. Беляева, А. И. Гольбиндера и А. Г. Горста. М.: Оборонгиз, 1963. С. 430–442.
10. **Кондриков Б. Н., Светлов Б. С., Фогельзанг А. Е.** Изучение горения пикрата калия // Теория ВВ / Под ред. К. К. Андреева. М.: Высшая школа, 1967. С. 338–348.
11. **Gowland R. J. and Stedman G.** Kinetic and product studies on the decomposition of hydroxylamine in nitric acid // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43, N 11. P. 2859–2862.
12. **Pembridge J. R. and Stedman G.** Kinetics, mechanism, and stoichiometry of the oxidation of hydroxylamine by nitric acid // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979. P. 1657–1663.
13. **Bennet M. R., Brown G. M., Maya L., and Posey F. A.** Oxidation of hydroxylamine by nitrous and nitric acids // J. Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 2461–2468.
14. **Bothner-By A. and Friedman L.** The reaction of nitrous acid with hydroxylamine // J. Chem. Phys. 1952. V. 20, N 3. P. 459–462.
15. **Schoppelrei J. W., Kieke M. L., and Brill T. B.** Spectroscopy of hydrothermal reactions. 2. Reactions and kinetic parameters of $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{NO}_3$ and equilibria of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ determined with a flow cell and FT Raman spectroscopy // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 7463–7470.
16. **Schoppelrei J. W. and Brill T. B.** Spectroscopy of hydrothermal reactions. 7. Kinetics of aqueous $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{NO}_3$ at 463–523 K and 27.5 MPa by infrared spectroscopy // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 8593–8596.
17. **Рафеев В. А., Рубцов Ю. И.** Кинетика и механизм термического разложения нитрата гидроксиламмония // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 11. С. 1897–1901.
18. **Cronin J. T. and Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 29 — The fast thermal decomposition characteristics of a multicomponent material: liquid gun propellant 1845 // Combust. Flame. 1988. V. 74. P. 81–89.
19. **Новожилов Б. В.** Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Докл. АН СССР 1961. Т. 141, № 1. С. 151–153.
20. **Kondrikov B. N., Annikov V. E., Egorshv V. Yu. et al.** Combustion of ammonium nitrate-based compositions. II Metal containing and water impregnated compositions // J. Propulsion and Power. 1999. N 6.
21. **Feick G. and Hainer R. M.** On the thermal decomposition of ammonium nitrate. Steady-state reaction temperatures and reaction rate // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 5860–5863.
22. **Fogel'zang A. E., Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu. et al.** Combustion behavior and flame structure of ammonium dinitramide // 28th Intern. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, June 24–27, 1997. P. 99–1–99–14.
23. **Денисюк А. П., Кулешова Т. М., Шепелев Ю. Г.** Горение динитроамидата аммония и его смесей с органическими горючими // Докл. РАН. 1999. Т. 368, № 3.
24. **Павлов А. Н., Гребенников В. Н., Назина Л. Д. и др.** Термическое разложение аммонийдинитрамида и механизм аномального распада солей динитрамида // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 1. С. 50–54.

Поступила в редакцию 14/VII 1999 г.