

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В. М. Райкова, Б. Н. Кондриков, Г. Д. Козак

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125190 Москва

Экспериментально изучена детонация смесей концентрированной (94 ÷ 100 %) азотной кислоты с нитрометаном, диэтиленгликольдинитратом, нитрогликолем, тринитротолуолом, динитротолуолом, уксусным ангидридом и дихлорэтаном. Измеряли критический диаметр детонации в стеклянных трубках. Его минимальные значения для смесей азотной кислоты с нитрометаном, динитротолуолом и тринитротолуолом меньше 1 мм и соответствуют нулевому кислородному балансу смеси ( $A = 0$ ). Нитрогликоль ( $A = 0$ ) и его смеси, содержащие менее 20 % азотной кислоты, имеют одинаковый диаметр детонации (2 мм), и он больше, чем для азотной кислоты с диэтиленгликольдинитратом (1 мм при  $A = 0$ ). Минимальные значения диаметра детонации для смесей азотной кислоты с уксусным ангидридом и с дихлорэтаном (2 и 3 мм) сдвинуты в сторону  $A < 0$ . Сравнение диаметра детонации с расчетными значениями теплоты взрыва и анализ результатов опытов в рамках теории критического диаметра детонации А. Н. Дремина показали, что азотная кислота увеличивает реакционную способность нитросоединений в ударной волне сильнее, чем нитроэфиров.

Жидкие смеси азотной кислоты с органическими веществами являются типичными взрывчатыми системами типа окислитель — горючее. Они широко применяются в качестве ракетных топлив, одно время использовались для проведения взрывных работ в промышленности и предлагались для снаряжения боеприпасов. В качестве горючих применялись растворимые в окислителе и не взаимодействующие с ним при обычных условиях органические вещества, в основном ароматические и алифатические нитросоединения. Преимуществами таких жидких взрывчатых систем являются возможность регулирования в широких пределах энергетических параметров за счет изменения соотношения компонентов, относительно невысокая стоимость, возможность приготовления на месте применения, простота снаряжения, низкая температура затвердевания. С другой стороны, смеси, содержащие азотную кислоту и органические соединения, являются необходимой основой технологических процессов нитрования, и с этой точки зрения исследование их детонационной способности имеет самое непосредственное отношение к решению вопроса о взрывобезопасности таких производств.

Число работ по изучению детонации смесей на основе азотной кислоты невелико, а диапазон исследованных составов ограничен смесями нулевого кислородного баланса [1–3].

В течение ряда лет изучение детонации смесей на основе азотной кислоты проводилось нами в рамках исследования кинетики реакций при детонации жидких взрывчатых веществ [4–13]. Полученные результаты опубликованы лишь частично [9, 10]. В связи с этим целью настоящей работы — обобщение полученных экспериментальных результатов по детонации смесей на основе азотной кислоты в широком диапазоне изменения их состава и определение влияния природы горючего на детонационную способность этих систем.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Для приготовления смесей использовали азотную кислоту квалификации х. ч. (концентрация 94 ÷ 98 %), а в ряде случаев очищенную перегонкой азотную кислоту, не содержащую оксидов азота (концентрация 99 ÷ 100 %). Нитрометан производства Польши очищали перегонкой над фосфорным ангидридом: использовалась фракция, кипящая при  $T = 100,7 \div 101,3$  °С. Нитроэфиры (нитрогликоль и диэтиленгликольдинитрат) получали и очищали в соответствии с лабораторной методикой [14]. 2,4-динитротолуол (реактивный продукт) перекристаллизовывали из четыреххлористого углерода (температура плавления 70 °С). 2,4,6-тринитротолуол (чешуированный продукт заводского изготовления) дополнительно не очищался (температура затвердевания 80,2 °С).

Таблица 1

Свойства компонентов смесей на основе азотной кислоты

Вещество	Брутто-формула	$\mu$	$A$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta H$ , кДж/моль
Нитроглицерин (НГЛ)	$C_2H_4N_2O_6$	152	0	1,49	-242,8
Диэтиленгликольдинитрат (ДГДН)	$C_4H_8N_2O_7$	196	-40,8	1,39	-418,7
Нитрометан (НМ)	$CH_3NO_2$	61	-39,3	1,138	-113,1
2,4,6-тринитротолуол (ТНТ)	$C_7H_5N_3O_6$	227	-74	1,46*	-45,2
2,4-динитротолуол (ДНТ)	$C_7H_6N_2O_4$	182	-114,4	1,31*	-52,7
Уксусный ангидрид (УА)	$C_4H_6O_3$	102	-125,5	1,081	-624
Уксусная кислота (УК)	$C_2H_4O_2$	64	-100	1,049	-484
Дихлорэтан (ДХЭ)	$C_2H_4Cl_2$	99	-80,8	1,256	-165
Азотная кислота (АК)	$HNO_3$	63	+63,5	1,513	-174,1

Примечание. Здесь  $\mu$  — молекулярная масса,  $A$  — кислородный баланс,  $\rho$  — плотность при  $T = 20^\circ C$ ,  $\Delta H$  — энтальпия образования, звездочкой в столбцах обозначена плотность расплава.

Дихлорэтан (реактивный продукт) очищали перегонкой, отбирая фракцию, кипящую при  $T = 83 \div 83,5^\circ C$ . Уксусный ангидрид и уксусную кислоту квалификации х. ч. использовали без дополнительной очистки.

В табл. 1 приведены некоторые характеристики веществ, применявшихся в качестве компонентов смесей.

Растворы на основе азотной кислоты готовили в стеклянных конических колбах с притертыми пробками при перемешивании встряхиванием в течение нескольких минут. Смешение ДХЭ, УА и ДГДН с азотной кислотой сопровождается выделением тепла. Поэтому в процессе приготовления этих растворов навеску азотной кислоты предварительно охлаждали в смеси льда с водой, а затем при постоянном перемешивании и охлаждении добавляли по каплям второй компонент. При растворении кристаллических ДНТ и ТНТ в азотной кислоте тепло поглощается. В этих случаях колбу помещали в баню с теплой водой. Перед проведением опытов по определению критического диаметра детонации все смеси (кроме УА/АК) выдерживали при комнатной температуре ( $18 \div 20^\circ C$ ) в течение 1 ч.

Критический диаметр детонации ( $d_f$ ) определяли в цилиндрических стеклянных трубках длиной  $120 \div 150$  мм со стенками толщиной  $1 \div 1,5$  мм. Для смесей с критическим диаметром меньше 2 мм обычно применяли тонкостенные (0,5 мм) цилиндрические и конические капилляры, а иногда трубки со стенками толщиной  $2,2 \div 2,5$  мм. В верхней части трубки имелось расширение ( $d = 15$  мм), куда помещали промежуточный детонатор — две прессованные шашки из флегматизирован-

ного гексогена диаметром 12 мм (плотность  $1,67$  г/см<sup>3</sup>, масса шашки 2 г). Инициатор, защищенный тонкой тефлоновой пленкой, помещали в верхнюю расширенную часть трубки или капилляра. О результате опыта (детонация, затухание детонации, отказ) судили по следу на металлической пластине-свидетеле и по данным фоторегистрации с помощью прибора СФР-2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

В настоящей работе рассматривается критический диаметр высокоскоростной детонации (ВСД). Режим низкоскоростной детонации (НСД), который наблюдался в отдельных опытах с растворами нитроэфиров (ДГДН, НГЛ), в тексте оговаривается особо.

Экспериментальные данные по детонации смесей на основе азотной кислоты представлены в координатах «содержание  $HNO_3$  — диаметр трубки». Для смесей НМ и ДГДН с азотной кислотой приведены результаты всех опытов (рис. 1). Для смесей азотной кислоты с другими горючими (ДНТ, ТНТ, ДХЭ, УА) представлены зависимости критического диаметра от содержания  $HNO_3$  в смеси (рис. 2). Полностью результаты опытов для этих смесей приведены в работе [9].

Нитрометан. Критический диаметр детонации очищенного нитрометана, не содержащего влаги, составляет  $13 \pm 0,5$  мм [5, 6]. Более высокие значения  $d_f$ , приведенные в [15–17], относятся, очевидно, к техническому продукту. На рис. 1, а приведены результаты опытов по детонации смесей НМ с азотной кислотой (концентрация  $98,5 \div 100\%$ ). Резкое падение  $d_f$  наблюдалось при малом содержании

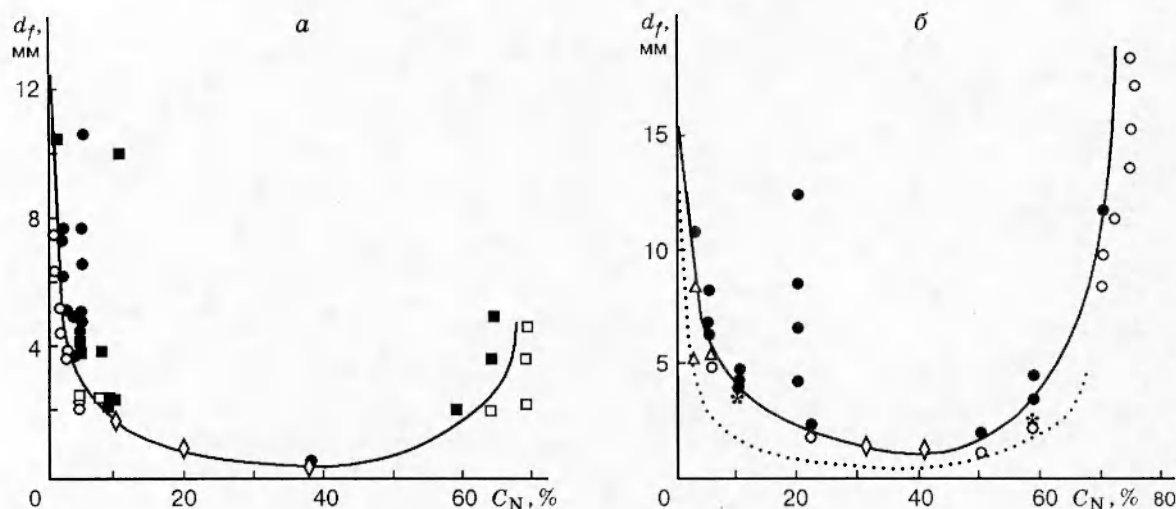


Рис. 1. Результаты опытов по детонации смесей азотной кислоты (концентрация  $98 \div 100\%$ ) с нитрометаном (а) и диэтиленгликольдинитратом (б):

●, ■ — детонация, ○, □ — отказ от детонации, \* — затухание детонации, ◇ — опыты в конических капиллярах, △ — детонация с низкой скоростью; пунктирная линия — зависимость  $d_f(C_N)$  для смесей нитрометана с азотной кислотой

азотной кислоты: введение 1% азотной кислоты уменьшало  $d_f$  до 10 мм, а 5% — до 3 мм. Минимальное значение критического диаметра ( $d_f = 0,4$  мм) получено для смеси, содержащей 38% азотной кислоты, в конических капиллярах. Резкий рост  $d_f$  наблюдался в области  $C_N > 60\%$ . Скорость детонации смесей НМ с 1÷5% азотной кислотой в трубках диаметром 5÷11 мм ( $6,15 \pm 0,12$  км/с) близка к значению  $D = 6,3$  км/с для чистого нитрометана [6].

**Диэтиленгликольдинитрат.** Критический диаметр ВСД для чистого ДГДН равен 16 мм [7]. Для ДГДН наблюдался также режим НСД, критический диаметр для него гораздо меньше —  $d_f = 6$  мм [7]. На рис. 1, б представлена зависимость критического диаметра ВСД для смесей ДГДН с безводной азотной кислотой. Кривая  $d_f(C_N)$  для смесей на основе ДГДН имеет такой же вид, как и для смесей на основе НМ: резкое падение  $d_f$  в области  $C_N < 20\%$  и резкий рост в области  $C_N > 60\%$ . Добавление малых количеств азотной кислоты уменьшает значение  $d_f$  в меньшей степени, чем в случае НМ. Так, например, введение 5% АК уменьшает критический диаметр детонации НМ в 4,3 раза, а ДГДН — в 2,3 раза. Минимальное значение критического диаметра ВСД  $d_f = 1$  мм для смесей ДГДН, полученное при соотношении ДГДН/АК 60/40, также выше, чем для смесей на основе НМ. Для смесей ДГДН с ма-

лым содержанием азотной кислоты (3÷5%) тоже наблюдался режим НСД. Критический диаметр НСД растворов имел ту же величину, что и для чистого ДГДН (6 мм). Растворы ДГДН, содержащие 10÷65% азотной кислоты, детонировали только с высокой скоростью: введение 20% АК слабо повышало скорость детонации (от 6,9 до 7,1 км/с); смеси, содержащие 50 и 59% АК, детонировали со скоростью 6,8 и 6,5 км/с соответственно.

**Нитрогликоль.** Критический диаметр детонации нитрогликоля составляет 1,9 мм [7]. Зависимость  $d_f(C_N)$  для смесей НГЛ/АК отличается от кривых, приведенных на рис. 1 и 2. При  $C_N < 20\%$  АК критический диаметр детонации не зависит от состава и равен, как и для чистого НГЛ, 2 мм (табл. 2). В тонкостенных конических трубках высокоскоростная детонация смеси, содержащей 21% АК, распространялась вплоть до значения  $d_f = 1,9$  мм, а затем переходила в низкоскоростную и затухала при  $d_f = 1,8$  мм. В трубках диаметром 1,8 мм (толщина стенки 2,7 мм) для этой смеси наблюдался неустойчивый низкоскоростной режим. При  $C_N > 20\%$  АК наблюдался рост критического диаметра:  $d_f = 6,5$  мм при  $C_N = 40\%$ ; смеси, содержащие 50% АК, не детонировали в трубке диаметром 11,5 мм.

**2,4-динитротолуол.** Расплав ДНТ не способен к детонации даже в стальных толстостен-

Таблица 2

Результаты опытов по детонации растворов нитрогликоля в азотной кислоте  
(толщина стенок стеклянных трубок  $1 \div 1,5$  мм, длина заряда  $12 \div 15$  мм)

$C_N$ , %	$d$ , мм	Результат	$C_N$ , %	$d$ , мм	Результат	
6,4	1,7*	Отказ	28,5	2,4	Отказ	
	2,0	Детонация		2,7	»	
	2,3	»		3,5	Детонация	
		3,5		»		
10,8	1,8*	Отказ	40	5,4	Отказ	
	2,3	Детонация		7,5	Детонация	
20	1,4	Затухание	41	3,5	Отказ	
	2,0	Детонация		5,2	»	
	2,3	»				
	3,5	»				
21	1,8*	НСД	50	3,7	Затухание	
	1,9*	»		9,4	Отказ	
	1,9**	Переход ВСД в НСД		11,5	»	

Примечание. \* Толщина стенок трубки 2,5 мм, \*\* толщина стенок капилляра 0,5 мм.

ных трубах при  $T = 160 \div 180$  °С [12]. Устойчивая детонация растворов ДНТ в азотной кислоте ( $C_N = 25 \div 80$  %) получена в стеклянных трубках при  $T = 20$  °С. Зависимость  $d_f(C_N)$  для растворов ДНТ в азотной кислоте (концентрация 94 %) приведена на рис. 2 (кривая 2). Смесь, содержащая 25 % АК, детонировала в стеклянных трубках диаметром 12 мм. При  $C_N = 45 \div 70$  % наблюдалась устойчивая детонация в трубках диаметром  $1,2 \div 1,3$  мм. При дальнейшем росте содержания азотной кислоты в смеси распространение детонации затруднялось: в интервале  $C_N = 70 \div 80$  % критический диаметр детонации увеличивался в 5 раз.

2,4,6-тринитротолуол. Критический диаметр детонации расплава ТНТ составляет  $\sim 60$  мм [18]. Добавление азотной кислоты к ТНТ при 85 °С приводит к резкому падению  $d_f$ : при  $C_N = 30$  % значение критического диаметра 1,5 мм, т. е. уменьшается в 40 раз. Устойчивая детонация растворов ТНТ, содержащих 30  $\div$  70 % АК (концентрация 94 %), получена при 20 °С\*). Смеси ТНТ/АК (50/50) устойчиво детонировали в тонкостенных капиллярах диаметром 1 и 1,2 мм. На рис. 2 левая ветвь кривой 1 для смесей ТНТ/АК относится к  $T = 85$  °С, а правая — к  $T = 20$  °С. Кривая  $d_f(C_N)$  для растворов ТНТ в азотной кислоте смещена влево относительно соответствующей кривой для

смесей азотной кислоты с ДНТ. Вероятно, критический диаметр детонации растворов ДНТ и ТНТ в азотной кислоте составляет десятые доли миллиметра, как и в случае смесей азотной кислоты с нитрометаном и нитробензолом [1] —  $d_f = 0,4$  мм.

Уксусный ангидрид. Смеси уксусного ангидрида с азотной кислотой (концентрация 94 %)

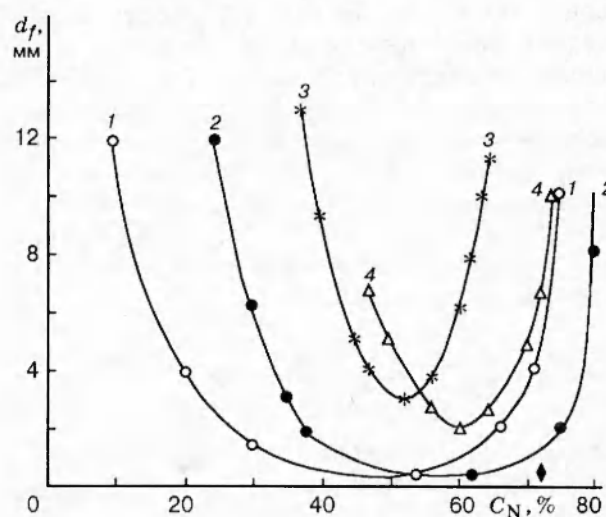


Рис. 2. Зависимость критического диаметра детонации смесей азотной кислоты (концентрация 94 %) с различными горючими от содержания  $HNO_3$  в растворе:

1 — ТНТ, 2 — ДНТ, 3 — ДХЭ, 4 — УА; ♦ — нитробензол [1]

\* Ограниченная растворимость ТНТ в азотной кислоте не позволила исследовать детонацию растворов ТНТ, содержащих менее 30 % АК, при комнатной температуре.

устойчиво детонировали в стеклянных трубках при  $C_N = 47 \div 72\%$  (кривая 4 на рис. 2). Минимальная величина  $d_f = 2$  мм получена для смеси, содержащей 60% АК.

Замена части уксусного ангидрида уксусной кислотой резко снижает детонационную способность растворов (табл. 3). Смеси УК/АК (36/64) не детонировали в трубках диаметром 14,6 мм даже при более мощном инициировании — двумя шашками флегматизированного гексогена массой 7 г.

**Дихлорэтан.** Смеси ДХЭ с азотной кислотой (концентрация 94%) устойчиво детонировали при  $C_N = 38 \div 64\%$  (кривая 3 на рис. 2). Для смеси, содержащей 38% АК, значение критического диаметра 13 мм; смесь, содержащая 66% АК, не детонировала в трубках диаметром 11,5 мм. Минимальное значение  $d_f = 3$  мм соответствует  $C_N = 52\%$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости критического диаметра детонации смесей азотной кислоты с горючими от состава представляют собой кривые с минимумом (см. рис. 1, 2). Исключение составляют смеси на основе НГЛ, для которого значение  $d_f$  вначале (при  $C_N < 20\%$ ) постоянно, а затем монотонно растет при добавлении азотной кислоты.

Положение минимума на кривой  $d_f(C_N)$  определяется соотношением горючего и окислителя: чем ближе смесь к стехиометрии, тем меньше ее критический диаметр детонации. В качестве параметра, характеризующего соотношение между содержанием горючих элементов и окислителя (обычно кислорода) во взрывчатой системе, используют кислородный баланс [19]. Кислородный баланс смеси ( $A$ ) является аддитивной величиной и рассчитывается по формуле

$$A = \sum_{i=0}^n C_i A_i / 100,$$

где  $C_i$  — массовая концентрация компонента в смеси,  $A_i$  — его кислородный баланс. Значения  $A_i$  для компонентов изученных смесей приведены в табл. 1.

На рис. 3 результаты исследования детонационной способности растворов в азотной кислоте представлены в координатах ( $A, \lg d_f$ ). Зависимости  $d_f(A)$  лежат примерно в одной области значений кислородного баланса

( $-40 \dots +40\%$ ), за исключением смесей на основе ДНТ и ТНТ, которые способны детонировать при более низких значениях  $A$ . Для растворов НГЛ/АК кривая  $d_f(A)$  получена только в области  $A > 0$ , так как  $A_{\text{НГЛ}} = 0$ . Минимум кривых для растворов ДГДН, НМ, ДНТ и ТНТ соответствуют нулевому значению  $A$ . Для смесей ДХЭ/АК, УА/АК значения  $d_{f,\text{min}}$  немного смещены в сторону отрицательных значений  $A$  ( $-1,8$  и  $-7,3\%$  соответственно). Сравнение зависимостей  $d_f(A)$  показывает, что азотная кислота снижает критический диаметр детонации смеси в соответствии с изменением ее кислородного баланса, но влияет на реакционную способность С-нитросоединений сильнее, чем на реакционную способность нитроэфиров. Значение  $d_f$  для смесей ДНТ/АК, ТНТ/АК и НМ/АК ниже, чем для смесей ДГДН/АК и НГЛ/АК практически во всем интервале изменения  $A$ .

Полный расчет термодинамических параметров детонации (теплота взрыва  $Q_v$ , скорость  $D$  и температура  $T_D$  детонации, давление в точке Чепмена — Жуге  $P_J$ ) по методу [20] был выполнен для всех изученных смесей и их взрывчатых компонентов (НГЛ, ДГДН, НМ, ТНТ). В табл. 4 приведены значения теплоты взрыва и скорости детонации для исходных веществ ( $Q_{v,0}$  и  $D_0$ ) и максимальные значения этих величин ( $Q_{v,\text{max}}$  и  $D_{\text{max}}$ ) для смесей

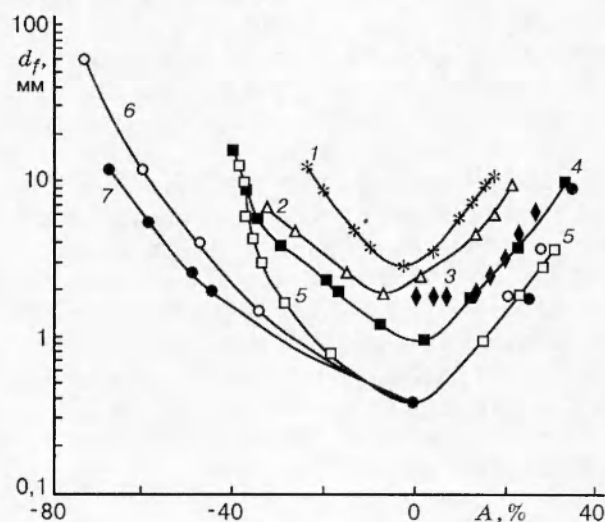


Рис. 3. Влияние кислородного баланса смеси на критический диаметр детонации смесей азотной кислоты с различными веществами:

1 — ДХЭ, 2 — УА, 3 — НГЛ, 4 — ДГДН, 5 — НМ, 6 — ТНТ, 7 — ДНТ

Таблица 3

Результаты опытов по детонации смесей уксусная кислота — уксусный ангидрид — азотная кислота  
(концентрация азотной кислоты 94%; толщина стенок стеклянных трубок  $1 \div 1,5$  мм, длина заряда  $12 \div 15$  мм)

Компоненты смеси, %			d, мм	Результат
Уксусная кислота	Уксусный ангидрид	Азотная кислота		
—	36	60,2	1,5*	Отказ
			2,3	Детонация
10,1	25,1	60,9	3,4	Отказ
			4,3	Детонация
			5,2	»
35	5	56,4	12,0	Отказ
			14,7	»
35,7	—	60,4	3,4	Отказ
			5,0	»
			8,1	»
			12,0	»
35,8	—	62,7**	13,5	Отказ
			14,6	»

Примечание. \* Толщина стенок трубки 2,2 мм; \*\* концентрация азотной кислоты 97,6 %.

с азотной кислотой. Там же для сравнения даны значения критического диаметра детонации чистых взрывчатых веществ  $d_{f,0}$  и их смесей с азотной кислотой ( $d_{f,min}$ ). Для всех растворов значения  $Q_{v,max}$  соответствуют точке  $A = 0$ , а значения  $D_{max}$  немного смещены в область отрицательных значений  $A$ . Разница между  $D_{max}$  и  $D_0$  невелика: 0,2; 0,3 и 0,8 км/с для ДГДН, НМ и ТНТ соответственно.

На рис. 4 представлены зависимости теплоты взрыва от кислородного баланса смеси. Кривые  $Q_v(A)$  для растворов нитросоединений (НМ, ДНТ, ТНТ) и нитроэфиров (ДГДН, НГЛ) сливаются друг с другом при  $A > 0$ . Значения  $Q_v$  для смесей УА/АК и ДХЭ/АК намного меньше, чем для остальных смесей. В целом зависимости  $d_f(A)$  (см. рис. 3) согласуются с зависимостями  $Q_v(A)$  (см. рис. 4): минимум на кривой  $d_f(A)$ , как правило, отвечает максимуму на кривой  $Q_v(A)$ ; растворы, имеющие низкую теплоту взрыва (УА/АК, ДХЭ/АК), обладают худшей детонационной способностью. В то же время наблюдается ряд противоречий, а именно:  $Q_{v,max}$  для смеси УА/АК (4681 кДж/кг) значительно ниже, чем для чистого НГЛ (6660 кДж/кг), а  $d_{f,min}$  этой смеси совпадает с величиной  $d_f$  для НГЛ; значения  $Q_{v,max}$  для растворов НМ и ДГДН практически одинаковы (6144 и 6186 кДж/кг), а  $d_{f,min}$  различаются в 2,5 раза.

Высокая детонационная способность смесей УА/АК связана с взаимодействием компо-

нентов и образованием ацетилнитрата ( $CH_3-C(=O)-ONO_2$ ), который является менее стойким, более реакционноспособным, чувствительным и опасным в обращении веществом, чем нитроглицерин [3]. Смесь азотной и уксусной (36%) кислот, соответствующая  $A = 0$  и имеющая  $Q_v = 4237$  кДж/г, не де-

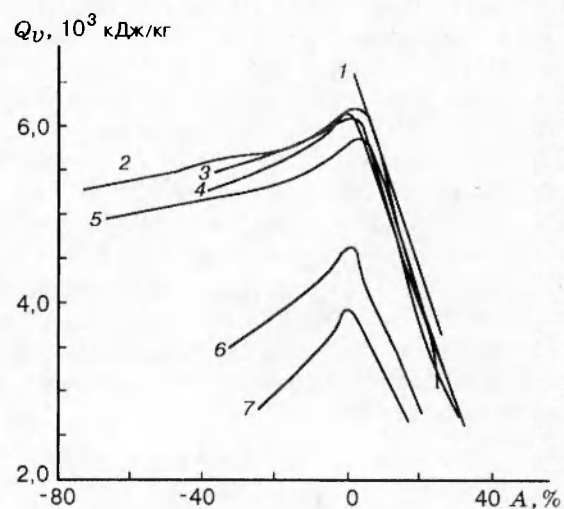


Рис. 4. Зависимость теплоты взрыва от кислородного баланса для смесей азотной кислоты с различными веществами:

1 — НГЛ, 2 — ТНТ, 3 — ДГДН, 4 — НМ, 5 — ДНТ, 6 — УА, 7 — ДХЭ; концентрация исходной азотной кислоты: 1-4 — 100, 5-7 — 94 %

Таблица 4

Параметры детонации исходных веществ и их смесей с азотной кислотой

Горючее	$Q_{v,0}$ , кДж/кг	$Q_{v,max}$ , кДж/кг ( $A = 0$ )	$D_0$ , км/с		$D_{max}$ , км/с	$d_{f,0}$ , мм	$d_{f,min}$ , мм
			Опыт	Расчет			
НГЛ	6660	6660	7,2	7,4	7,4	1,9	2
ДГДН	5500	6186	6,9	7,0	7,22	16	1
НМ	5298	6144	6,3	6,34	6,66	13	0,4
ТНТ	5249	6218	6,5	6,48	7,3	60	(0,4)
ДНТ*	4496	5880	—	5,58	6,99	—	(0,4)
УА*	—	4681	—	—	6,22	—	2
ДХЭ*	—	3971	—	—	6,18	—	3

Примечание. \* Концентрация азотной кислоты 94 %.

тонирувала в стеклянных трубках диаметром 15 мм. Различие между уксусной кислотой и уксусным ангидридом, очевидно, объясняется тем, что при взаимодействии уксусной кислоты с азотной кислотой ацетилнитрат не образуется, а теплота взрыва этой смеси ниже, чем у ДНТ (см. табл. 4).

Для выяснения влияния азотной кислоты на реакционную способность нитросоединений и нитроэфиров в детонационной волне был проведен расчет параметров (давления  $p_3$ , температуры  $T_3$  и времени реакции  $t_3$ ) в периферийной зоне реакции на пределе детонации растворов НМ и ДГДН в азотной кислоте в рамках теории А. Н. Дремина [21]. Методика расчета описана в работе [22]. Температура  $T_3$  для смесей НМ/АК выше, чем для смесей ДГДН/АК во всем диапазоне изменения концентраций. Это связано с тем, что ударная адиабата  $T(p)$  для чистого НМ лежит выше ударной адиабаты АК, а для ДГДН — наоборот, ниже. Несмотря на более низкую температуру ( $T_3 = 860$  К) реакционная способность чистого ДГДН (энергия активации  $E = 100$  кДж/моль [13]) в детонационной волне значительно выше, чем для НМ ( $E = 210$  кДж/моль [11]) при более высоком значении  $T_3$  (1100 К).

В соответствии с выражением для адиабатической задержки воспламенения для реакции квазипервого порядка [23]

$$t_{ad} = \frac{c_v RT^2}{Q_v B_0 E} \exp \frac{E}{RT}$$

(где  $c_v$  — теплоемкость смеси при постоянном объеме,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $E$  — энергия активации реакции,  $B_0$  — предэкспоненциальный множитель) были построены зависимости  $\lg(t_3 Q_v / T_3^2)$  от  $1/T_3$  для растворов НМ и ДГДН в азотной кисло-

те (рис. 5). Для растворов НМ в области избытка азотной кислоты ( $C_N = 35 \div 68\%$ ) получается прямая, отвечающая энергии активации  $E = 120$  кДж/моль, что примерно вдвое ниже значения  $E$  для чистого нитрометана. Точки, соответствующие смесям с малым содержанием азотной кислоты, лежат значительно выше этой прямой. Наблюдается резкое повышение скорости реакции в детонационной волне при добавлении азотной кислоты, возможно, за счет образования комплекса типа  $2(\text{CH}_3\text{NO}_2)\text{HNO}_3$ . Для смесей ДГДН, содержащих 5 ÷ 70 % АК, зависимость отношения  $t_3 Q_v / T_3^2$  от  $T_3$  в аррениусовских координатах

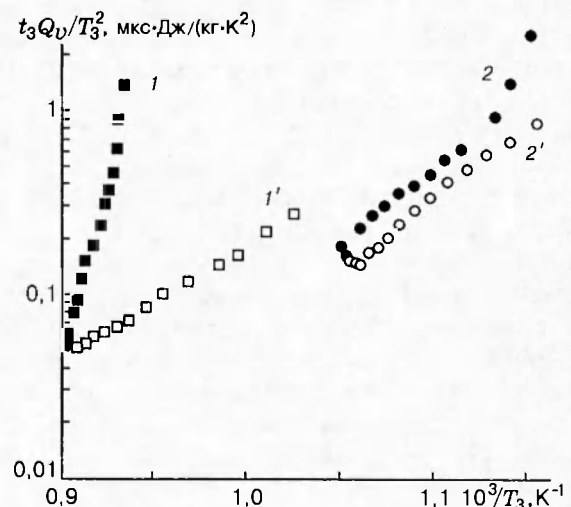


Рис. 5. Сравнение реакционной способности смесей нитрометана (1, 1') и диэтиленгликольдинитрата (2, 2') с азотной кислотой в ударной волне:

1, 2 —  $C_N = 0 \div 35\%$ ; 1', 2' —  $C_N = 35 \div 70\%$

(см. рис. 5) дает  $E \cong 150 \div 170$  кДж/моль. Увеличение скорости реакции происходит главным образом за счет повышения температуры  $T_3$ . Можно предположить, что в детонационной волне протекает бимолекулярная реакция ДГДН с азотной кислотой или, что более вероятно, происходит взаимодействие продуктов распада ДГДН с азотной кислотой.

Можно заключить, что, хотя критические диаметры детонации НМ и ДГДН близки, для смесей НМ/АК критический диаметр гораздо меньше, чем для ДГДН/АК. Это объясняется не отличиями в реакционной способности этих веществ, а связано исключительно с различием температур ударного разогрева: последняя для НМ и НМ/АК соответственно выше, чем для ДГДН и ДГДН/АК. Влияние азотной кислоты на скорость распада НМ значительно выше, чем на скорость распада ДГДН в ударной волне. Но тем не менее при одной и той же температуре смеси ДГДН/АК более реакционноспособны, чем НМ/АК. Скорость распада ДГДН в чистом виде и в смесях с азотной кислотой при одной и той же температуре значительно больше, чем у НМ. В работе [21] высказано предположение о том, что критический диаметр детонации далеко не однозначная характеристика реакционной способности взрывчатых веществ, поскольку выражение для  $d_f$  содержит величины, не зависящие от реакционной способности. Теперь это предположение находит еще одно подтверждение. Добавление азотной кислоты существенно увеличивает скорость распада НМ. По-видимому, этот распад является реакцией, определяющей его детонационную способность в присутствии и тем более в отсутствие азотной кислоты. ДГДН, так же как другие нитроэфиры, разлагается гораздо быстрее, чем реагируют друг с другом (с выделением тепла) продукты его распада. Это соотношение между реакцией первичного разложения молекулы ДГДН и реакциями взаимодействия продуктов этого разложения друг с другом (главным образом, видимо, альдегидов с оксидами азота), очевидно, сохраняется и в присутствии азотной кислоты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32858а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Курбангалина Р. Х. О детонационной способности жидких взрывчатых смесей на основе азотной кислоты // Журн. прикл. химии. 1959. Т. 32. С. 1467.
2. Brown T. A., Watt J. A. Explosive hazards of some nitrating mixtures // Chemistry in Britain. 1967. V. 3, N 11. P. 504.
3. Dubor J., Calzia J. C. R. Explosive properties of the mixtures of nitric acid with acetic anhydride and water // C. R. Acad. Sci. Paris. 1968. V. 266. P. 1114-1116.
4. Кондриков Б. Н., Райкова В. М. Пределы детонации взрывчатых растворов // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 1. С. 55-61.
5. Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Райкова В. М., Старшинов А. В. О детонации нитрометана // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 3. С. 402-405.
6. Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Райкова В. М., Старшинов А. В. Гомогенный катализ при детонации нитрометана // Материалы V Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1977. С. 73-75.
7. Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Старшинов А. В. Критический диаметр детонации нитроэфиров // Химическая физика конденсированных взрывчатых систем: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: МХТИ, 1979. Вып. 104. С. 87-91.
8. Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Старшинов А. В. О влиянии аминов на критический диаметр детонации нитросоединений // Там же. С. 91-95.
9. Райкова В. М. Детонация смесей на основе азотной кислоты // Вопросы теории конденсированных систем: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: МХТИ, 1980. С. 97-101.
10. Кондриков Б. Н., Райкова В. М. Критический диаметр детонации растворов на основе азотной кислоты // Материалы I Всесоюз. науч. конф. «Пожаровзрывобезопасность производственных процессов в черной металлургии». М.: МИСиС, 1981. Ч. 2. С. 115-118.
11. Гамезо В. Н., Кондриков Б. Н. Расчет кинетических характеристик распада нитрометана и тротила по зависимости критического диаметра детонации от температуры // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по детонации. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1988. Т. 1. С. 111-117.
12. Гамезо В. Н., Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Хорошев С. М. Детонация смесей ароматических нитросоединений с олеумом // Взрывчатые материалы и пиротехника. М.: ЦНИИТИКПК, 1992. Вып. 3 (218). С. 3-10.
13. Гамезо В. Н., Кондриков Б. Н., Козак Г. Д. К зависимости критического диаметра



- тра детонации нитроэфиров от начальной температуры // Хим. физика. 1993. Т. 12, № 5. С. 719–722.
14. Орлова Е. Ю., Шутов Г. М., Збарский В. Л., Жилин В. Ф. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М.: МХТИ, 1969.
  15. Campbell A. W., Malin M. E., Holand T. E. Temperature effects in the liquid explosive, nitromethane // J. Appl. Phys. 1956. V. 27, N 8. P. 963.
  16. Tarver C. N., Shaw R., Cowperthwaite. Detonation failure diameter studies of four liquid nitroalkanes // J. Chem. Phys. 1976. V. 64, N 6. P. 2666–2673.
  17. Presles H. N., Brisset D., Vidal P., Bouton E., Gamezo V. Etude du diamètre critique et détermination de la cinétique chimique des mélanges liquides nitrometane — acide nitrique // Trans. of HDP IV Intern. Symp. Toures, France, 1995. P. 187–192.
  18. Беляев А. Ф., Курбангалина Р. Х. Влияние начальной температуры на величину критического диаметра нитроглицерина и тротила // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 603–610.
  19. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960.
  20. Кондриков Б. Н., Сумин А. И. Уравнение состояния газов при высоком давлении // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 1. С. 114–122.
  21. Дремин А. Н., Трофимов В. С. Расчет критических диаметров детонации жидких веществ // ПМТФ. 1964. № 1. С. 126–131.
  22. Гамезо В. Н. Кинетика тепловыделения в реакционной зоне детонационной волны: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1992.
  23. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.

*Поступила в редакцию 2/VII 1996 г.*

---