

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТОВ

Б. Н. Кондриков, В. П. Тарутин, В. Э. Анников  
(Москва)

Основным объектом исследования детонации конденсированных, в том числе жидких, веществ (химических соединений и растворов) традиционно являются нитросоединения [1—3]. Интерес вызывает сопоставление закономерностей детонации нитросоединений и других классов экзотермически реагирующих веществ.

В [4—7] определена детонационная способность водных растворов на основе хлорной кислоты и ее органических и неорганических солей. В [4, 5] обнаружено, что все изучавшиеся растворы даже в прочной массивной оболочке способны к детонационному превращению только в режиме низкоскоростной детонации (НСД), причем детонационная способность их в этом режиме значительно выше, чем обладающих весьма высокой чувствительностью и реакционной способностью жидких нитроэфиров [3]. Особенно высокой склонностью к НСД, по предварительным данным, обладал раствор перхлората гидроксилamina: в толстостенной стальной трубе зафиксирован режим НСД для раствора, расчетная температура адиабатического превращения которого при постоянном объеме  $T_v = 1200$  К. Высокоскоростной детонации (ВСД) в растворах перхлоратов в [4, 5] получить не удалось.

Настоящая работа предпринята для выяснения причин высокой детонационной способности растворов перхлоратов в режиме НСД, а также для определения возможности и условий существования в них режима ВСД.

**Методика эксперимента.** Для изучения взяты хорошо растворимые в воде перхлораты этаноламина (ПЭА) и гидроксилamina (ПГА) [4, 5]. Первый получали нейтрализацией этаноламина в водном растворе разбавленной хлорной кислотой, второй — обменной реакцией между серно-кислым гидроксилaminом и перхлоратом бария. Концентрацию перхлоратов определяли потенциометрическим титрованием и весовым анализом.

Опыты по детонации проводили в тонкостенных стеклянных трубках разного диаметра, а также в прочных стальных трубках<sup>1</sup> внутренним диаметром 10, наружным 36 и длиной 250 мм. Инициатор — таблетка массой 4 г и диаметром 11 мм из флегматизированного гексогена (плотность  $\rho = 1,65 \div 1,67$  г/см<sup>3</sup>), вводившаяся в конусообразное расширение

**Константы уравнения (1) для водных растворов перхлоратов**

Раствор	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c<sub>B</sub></i>
ПЭА	0,447	0,076	0,177
ПЭА/ПГА 1/4	0,813	0,067	0,163
ПЭА/ПГА 5/4	0,501	0,047	0,276
ПГА/ЭГ	0,646	0,056	0,212
ДПМ/ЭГ	0,151	0,082	0,224
ДПМ/НМ	0,417	0,057	0,243
ХК/ЭГ	0,214	0,052	0,323
ХК/НМ	0,078	0,063	0,337

Примечание. *c<sub>B</sub>* — содержание воды в растворе при  $d_{кр} = 10$  мм, ЭГ — этиленгликоль, ДПМ — диперхлорат мочевины, НМ — нитрометан, ХК — хлорная кислота. Все растворы, кроме первых двух, рассчитаны на нулевой кислородный баланс.

<sup>1</sup> Результаты опытов в стальных трубках приведены на рис. 6.

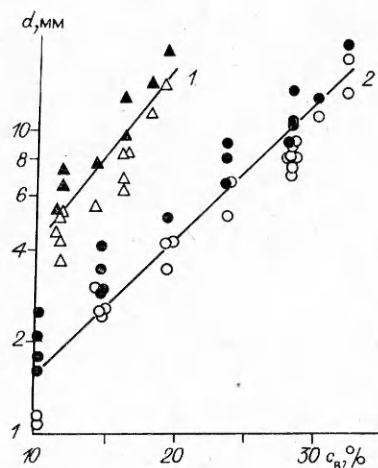


Рис. 1. Зависимость критического диаметра детонации смесей ПЭА и ПГА от содержания воды. 1 — смесь ПЭА/ПГА 1/4; 2 — смесь ПЭА/ПГА 5/4. Темные точки — детонация, светлые — отказ.

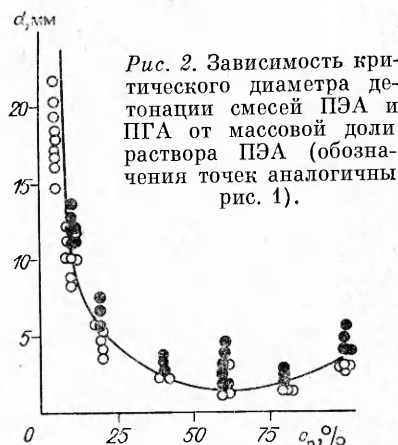


Рис. 2. Зависимость критического диаметра детонации смесей ПЭА и ПГА от массовой доли раствора ПЭА (обозначения точек аналогичны рис. 1).

в верхней части трубки. Скорость детонации определяли в собственном свечении прибором СФР.

**Низкоскоростная детонация.** Зависимость критического диаметра  $d_{кр}$  растворов ПЭА/ПГА 1/4 и 5/4 (отношения мольных концентраций солей) от содержания воды (рис. 1) может быть представлена в виде

$$\lg d_{кр} = \lg a + bc_v, \quad (1)$$

где  $c_v$  — массовая доля воды в растворе. Такие же зависимости получены для растворов, изучавшихся в [5]. Константы  $a$  и  $b$  приведены в таблице. Смесь с соотношением ПЭА/ПГА  $k = 5/4$  обладает наибольшей детонационной способностью из всех изученных смесей, содержащих соли хлорной кислоты (если судить о детонационной способности системы по содержанию в ней воды при данном  $d_{кр}$  или по величине  $d_{кр}$  при данном содержании воды).

При примерно одинаковом (9–12%) содержании воды зависимость  $d_{кр}$  смесей ПЭА/ПГА от состава смеси (рис. 2) имеет вид обычной кривой для смеси горючего и окислителя или, точнее, двух кислородсодержащих горючих с разным кислородным балансом (коэффициент избытка окислителя ПГА и ПЭА  $\alpha_0 = 3,3$  и  $0,67$  соответственно). Наименьшая величина  $d_{кр} = 1,4$  мм получена для смеси 5/4 с  $\alpha_0 = 1$ .

Очевидно, изменение  $d_{кр}$  вдоль кривой рис. 2 связано с изменением вдоль нее теплоты и температуры детонации. В координатах  $1/T_v$ ,  $\lg d_{кр}$  эта кривая трансформируется в прямую 4 на рис. 3. Для смесей с  $k = 1/4$  и  $5/4$  соответственно получаем линии 3 и 1, угол наклона которых примерно одинаков и гораздо больше, чем прямой 4. На рис. 3 приведена также прямая для раствора ПЭА без добавки ПГА [5]. Она несколько неожиданным образом лежит между прямыми с большим и малым содержанием ПГА.

Объяснить различия в ходе прямых, приведенных на рис. 3, можно, если учесть, что кроме температуры вдоль них меняются и концентрации реагентов. Влияние концентрации сказывается на  $d_{кр}$  непосредственно: приняв  $d_{кр} \sim 1/W$  (где  $W = W(c_{ок}, c_r, T_*)$  — скорость реакции;  $c_{ок}$  и  $c_r$  — концентрации окислителя и горючего;  $T_*$  — эффективная температура, определяющая скорость реакции), имеем  $d_{кр} = d_{кр}(c_{ок}, c_r, T_*)$ .

Зависимость скорости реакции от температуры и концентрации в химической кинетике представляют в виде  $W = W_1(c_1, c_2) \cdot W_2(T_*)$ . Конкретный характер влияния  $T$  и  $c$  на  $d_{кр}$  определяется режимом протекания химической реакции. Если это нормальное (или близкое к нему

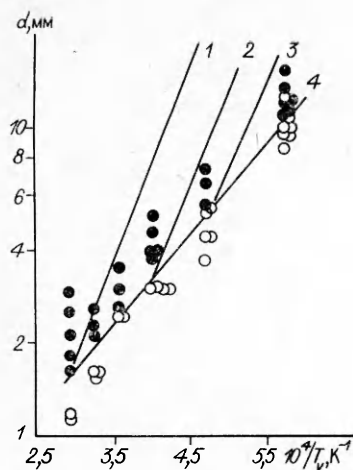


Рис. 3. Зависимость  $d_{кр}(T_v)$ .

1 — смесь ПЭА/ПГА,  $k = 5/4$ ; 2 — данные работы [5] для раствора ПЭА; 3 — смесь ПЭА/ПГА,  $k = 1/4$ ; 4 — точки (см. рис. 2) для разных соотношений ПЭА/ПГА (обозначения см. на рис. 1).

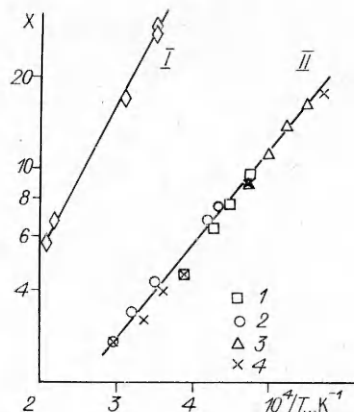


Рис. 4. Кинетическая обработка измерений критического диаметра НСД.

I — нитрозоферес ( $X = d_{кр}c_1c_2 \cdot 10^{-8}$ , мм  $\times$  моль<sup>2</sup>/м<sup>6</sup>); II — растворы перхлоратов: 1 — ПЭА, 2 — ПЭА/ПГА 5/4, 3 — ПЭА/ПГА 1/4, 4 — данные рис. 2 ( $X = d_{кр}c_1^2c_2 \cdot 10^{-12}$  мм $\cdot$ моль<sup>3</sup>/м<sup>9</sup>).

слабо турбулизованное) горение,

$$\ln(d_{кр} \sqrt{W_1}) = a_1 + (E/2R)(1/T_*), \quad (2)$$

где  $E$  — энергия активации ведущей реакции горения; если реакция протекает гомогенно (или квазигомогенно),

$$\ln(d_{кр}W_1) = a_2 + (E/R)(1/T_*). \quad (3)$$

Особого рассмотрения требует вопрос об эффективной температуре. При анализе данных по высокоскоростной детонации обычно полагают, что  $T_*$  — это температура разогрева вещества в ударных волнах, обеспечивающая распространение детонации вблизи  $d_{кр}$  ( $T_s$  или  $T_z$  — температуры ударного разогрева на оси и вблизи поверхности [1]). Если иногда для корреляции экспериментальных данных и сопоставления их друг с другом используются  $T_v$  [3] или  $T_D$  (температура в точке Жуге), то принимается  $T_v \sim T_s$ . Поскольку  $T_v$  рассчитывается проще, чем  $T_s$  или  $T_z$ , для корреляционных соотношений применять ее несколько удобнее. При рассмотрении НСД эта дилемма не возникает: равновесный ударный разогрев реагирующего вещества относительно невелик и обеспечить протекание реакции с высокой скоростью при распространении детонации не может. Очевидно, применение в качестве аргумента при обработке результатов по НСД величины  $1/T_v$  оправдывается не только удобством расчета, но и существом дела — физической картиной процесса.

Очевидно, само существование двух дискретных, резко различающихся по скорости и амплитуде режимов распространения детонационных волн в конденсированных веществах связано именно с тем обстоятельством, что в режиме ВСД большая скорость химической реакции (необходимое условие детонации) обеспечивается за счет высокого давления, приводящего к значительному ударному разогреву, тогда как в случае НСД реализуется механизм, использующий при относительно низком давлении собственную адиабатическую температуру реакции. Этот механизм требует значительной протяженности реакционной зоны и, соответственно, может более или менее устойчиво работать лишь при сравнительно невысокой скорости волны.

Какая именно адиабатическая температура развивается в зоне реакции —  $T_s$  или  $T_v$ , менее важно, поскольку они близки, а величина  $T_p/T_v$ ,

равна отношению теплоемкостей, в случае родственных веществ примерно одинакова. Далее будет использоваться величина  $T_v$ . При гомогенной (в условиях реактора идеального смешения) реакции  $T_v$  — основная характеристика процесса, а при нормальном горении — вероятная: вряд ли при детонационном горении явление, аналогичное Махе-эффекту [8], может быть сколько-нибудь существенным.

Вопрос о том, какой конкретный механизм превращения осуществляется при НСД — горение или гомогенная реакция, может быть решен на примере хорошо изученных в этом отношении жидких нитроэфиров. Для них величина  $c_1$  пропорциональна числу групп  $\text{NO}_2$ , а  $c_2$  — числу атомов углерода в молекуле нитроэфира. По многочисленным данным о горении нитроэфиров [9], порядок реакции, вероятнее всего, первый по каждому из реагентов. При высокотемпературном превращении нитроэфиров при распаде  $E = 140 \div 170$ , при окислении  $E = 80 \div 120$  кДж/моль [10]. Данные по НСД нитроэфиров [11] (слева направо — полные нитраты этиленгликоля, глицерина, диэтиленгликоля, 1,4- и 2,3-бутиленгликолей) приведены на рис. 4 в координатах, отвечающих формуле (2) при  $W_1 = c_1 c_2$ . Из наклона прямой  $I$  на рис. 4 получено  $E = 103$  кДж/моль, что хорошо согласуется с литературными данными для реакций окисления.

Если провести аналогичную прямую в координатах, отвечающих формуле (2), получим  $E = 258$  кДж/моль — величину, которой при распаде или горении нитроэфиров не отвечает ни одна из реально существующих или предполагаемых химических реакций. Отсюда следует, что распространенные представления о нормальном горении, как основном режиме химического превращения при детонации, в случае НСД жидких нитроэфиров ошибочны, окисление — квазигомогенное. Очевидно, реакция при низкоскоростной детонации нитроэфиров существенно «гомогенизируется», вероятно, в результате турбулизации вспененной жидкости в потоке за фронтом ударной волны.

Выбор вида кинетического уравнения ( $W_1 = c_1 c_2$ ) для нитроэфиров обусловлен тем, что высший оксид азота ( $\text{NO}_2$ ), образующийся при первичном распаде, значительно активнее низшего ( $\text{NO}$ ), который получается в результате вторичных процессов. Поэтому концентрация окислителя  $c_1$  равна (или пропорциональна, что в данном случае почти одно и то же) концентрации  $\text{NO}_2$ .

При кинетической обработке данных по НСД растворов перхлоратов следует иметь в виду, что окислительная активность высшего оксида (иона  $\text{ClO}_4^-$ ) ниже, чем низших ( $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ), причем последние образуются из  $\text{ClO}_4^-$  в результате бимолекулярных реакций (типа  $2\text{ClO}_4^- \rightleftharpoons 2\text{ClO}_3^- + \text{O}_2$ ;  $2\text{ClO}_3^- \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + \text{ClO}_2^-$  и т. д. [12, 13]). Можно думать, что продукты распада  $\text{ClO}_4^-$  в детонационной волне находятся в подвижном равновесии с исходным оксидом. В этом случае в кинетическое уравнение концентрация оксида должна входить не в первой степени, а во второй. Результаты анализа рис. 1—3 в рамках уравнения (3) при  $W_1 = c_1^2 c_2$  (рис. 4, II) показывают, что это предположение справедливо: все зависимости  $d_{кр} = d_{кр}(c, T_v)$  слились. Прямая

$$\lg(d_{кр} c_1^2 c_2) = 2,53 + 3020/T_v \quad (4)$$

обобщает зависимость критического диаметра детонации от температуры для растворов ПЭА и ПГА. Перхлорат гидроксилamina по реакционной способности близок к перхлорату этаноламина. Из углового коэффициента прямой (4) получается  $E = 58$  кДж/моль, т. е. гораздо ниже, чем для приведенных на рис. 4 нитроэфиров.

**Высокоскоростная детонация.** Известно, что детонационная способность жидкости существенно растет при аэрировании — снижении плотности в результате введения пузырьков газа [14]. Для изучения был взят водный раствор перхлората этаноламина с концентрацией ПЭА 88%. Раствор загущали полиакриламидом (2%), добавляли 0,1 ÷ 1% поверх-

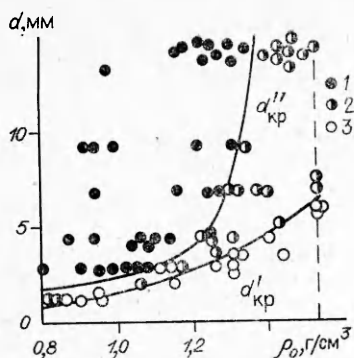


Рис. 5. Зависимость критических диаметров ВСД (1) и НСД (2) от плотности раствора ПЭА.

1 — ВСД; 2 — НСД; 3 — отказ.

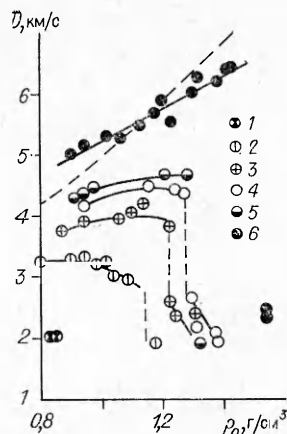


Рис. 6. Зависимость скорости детонации раствора ПЭА от плотности.

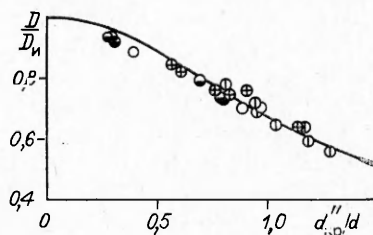
Диаметр зарядов, мм: 1 — 1,1, 2 — 2,8, 3 — 4,4, 4 — 6,8, 5 — 9,3; 6 — опыты в стальных трубах. Штриховая линия — расчет по [17] идеальной скорости детонации.

носно-активного вещества (лигносульфонаты щелоков) и интенсивным перемешиванием мешалкой (~400 об/мин) получали мелкоячеистую пористую массу (размер пор менее 1 мм), плотность которой была тем ниже, чем больше добавляли ПАВ.

Пену заливали в стеклянную трубку и помещали во взрывную камеру. Время до взрыва не превышало 2—3 мин. Ни расслоения, ни оседания пены за это время не происходило. В стеклянных трубках (рис. 5) отмечена наряду с низкоскоростной детонацией также и высокоскоростная. При  $\rho_0 > 1,4$  г/см<sup>3</sup> получен, так же как для неаэрированной жидкости, только режим НСД. Критический диаметр НСД  $d''_{кр}$  всегда меньше, чем в случае ВСД  $d'_{кр}$ , хотя при  $0,8 < \rho_0 < 1,2$  г/см<sup>3</sup> разница между ними невелика.

Измерение скорости детонации (рис. 6) показывает существенную зависимость ее от диаметра трубки и сравнительно слабую от плотности вспененной жидкости. В координатах  $d''_{кр}/d$ ,  $D/D_{ид}$  ( $D_{ид}$  — скорость идеальной детонации) все данные, приведенные на рис. 6, на участках до резкого падения  $D$  выстраиваются (рис. 7) вдоль обобщенной кривой [15, 16]. Кривая  $d''_{кр}(\rho_0)$  раствора ПЭА (см. рис. 5) лежит гораздо (на 3 ÷ 5 мм) ниже аналогичной кривой вспененного диэтиленгликольдинитрата. Очевидно, высокая скорость окислительных реакций, присущая окислам хлора, проявляется и при относительно высоком давлении ВСД пористой жидкости. Лишь для высокоплотного и малопористого раствора с относительно малой ( $Q_v = 3$  МДж/кг) теплотой химического превращения ВСД не наблюдается. Раствор ПЭА/ПГА 5/4 (10% воды) имеет  $Q_v = 4,5$  МДж/кг, однако и он в стальной толстостенной трубе диаметром 10 мм не дает ВСД. Возможно, при высоком давлении и сравнительно низкой температуре ударного разогрева непористой жидкости система равновесных реакций распада и образования окислов хлора

Рис. 7. Обобщенная зависимость скорости детонации от диаметра заряда. Кривая из работы [16], точки см. рис. 6.



сдвигается в сторону образования  $\text{ClO}_4^-$ . Скорость реакции окисления в детонационной волне резко падает.

Авторы благодарны В. М. Райковой за интерес, проявленный ею к причинам различий между НСД и ВСД, стимулировавший объяснение, приведенное в работе, и В. А. Коробану за участие в обсуждении кинетических особенностей распада перхлоратов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С. и др. Детонационные волны в конденсированных средах.— М.: Наука, 1970.
2. Дубовик А. В., Боболев В. К. Чувствительность жидких взрывчатых систем к удару.— М.: Наука, 1978.
3. Kondrikov B. N.— In: Shock Waves, Explosions and Detonations. Progress in Astronautics and Aeronautics. V. 87. 1983.
4. Анников В. Э., Борзых М. Н., Кондриков Б. Н. и др. Тр. МХТИ, вып. 104, 1979.
5. Анников В. Э., Кондриков Б. Н., Корнеев С. А.— В кн.: Детонация.— Черноголовка, 1981.
6. Fujiwara S., Kusakabe M., Shiino K.— In: Sixth Symp. (Intern.) on Detonation. V. 2. 1976.
7. Kusakabe M., Fujiwara S., Shiino K. Kogyo Kagaku, 1979, 40(2), 117.
8. Зельдович Б. Я. Теория горения и детонации газов.— М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1944.
9. Кондриков Б. П., Райкова В. М., Самсонов Б. С. ФГВ, 1973, 9, 1, 84.
10. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ.— М.: Наука, 1966.
11. Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Старшинов А. В. Тр. МХТИ, вып. 104, 1979.
12. Jacobs P. W. M., Whitehead H. M. Chem. Rev., 1969, 69, 551.
13. Hisatsune I. S., Linnehan D. G. J. Phys. Chem., 1970, 74, 23, 4091.
14. Taylor J. Detonation in condensed explosives.— Oxford, 1952.
15. Стесик Л. Н., Акимова Л. Н. ЖФХ, 1959, 33, 8, 1762.
16. Кондриков Б. П., Козак Г. Д., Обломский В. Б. и др. ФГВ, 1987, 23, 2, 83.
17. Кондриков Б. П., Сумин А. Н. ФГВ, 1987, 23, 4, 114.

Поступила в редакцию 29/XII 1986,  
после доработки — 25/V 1987

### КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ $\text{Cl}_2$ ПРИ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ Cl В СВЕРХЗВУКОВЫХ СОПЛАХ

*И. А. Измайлов, Л. А. Кернажицкий, В. А. Кочелап,  
В. В. Наумов, М. Т. Шпак  
(Киев)*

Настоящая работа развивает спектрально-кинетические исследования рекомбинации атомов Cl [1—3], в которых на основании измерений излучательной и поглощательной способности молекулярного Cl, нагретого в падающей и отраженной ударных волнах (УВ) и охлаждаемого в адиабатически расширяющихся сверхзвуковых потоках, построена теоретическая модель. Она объясняет результаты экспериментов, и с ее помощью выявлены важные особенности электронно-химической и колебательной кинетики (ЭКК)  $\text{Cl}_2$ : 1) высокая степень «ветвления» рекомбинации в электронно-возбужденные состояния (ЭВС)  $^2\Pi$ -мультиплета  $\text{Cl}_2$ ; 2) слабое тушение этих ЭВС другими частицами (Cl,  $\text{Cl}_2$ , Ar); 3) быстрая  $V-T$ -деактивация колебательно-возбужденных молекул  $\text{Cl}_2(v)$ . Однако в [1—3] практически не варьировали параметры торможения перед соплом ударной трубы:  $T_0 = 2600 \div 3300$  К,  $p_0 = 15 \div 20$  атм.

В данной работе впервые проведено количественное исследование кинетики излучательной рекомбинации атомов Cl в сверхзвуковых соплах при  $T_0 = 3000 \div 5500$  К,  $p_0 = 20 \div 70$  атм. Показано, что найденные характеристики ЭКК  $\text{Cl}_2$  хорошо описывают наблюдаемую интенсивность