

## ОСОБЕННОСТИ ДЕТОНАЦИИ НИТРОБЕНЗОЛА И ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА

Г. Д. Козак, Б. Н. Кондриков

РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва

Впервые зарегистрирована детонация моонитробензола и пропаргилового спирта при пониженной плотности в стальных трубах диаметром 10 мм с толщиной стенки 13 мм при мощном инициировании. Значения скорости детонации нитробензола составляют 25–50 % от идеальной, получаемой термодинамическим расчетом. На основе результатов расчета доли вещества, разогревающегося и сгорающего при детонации, рассмотрены условия стационарного распространения детонационного процесса и рассчитаны критические значения пористости для каждого из веществ, которые хорошо согласуются с полученными экспериментально.

Системы, находящиеся вблизи весьма условной границы, отделяющей взрывчатые вещества от не взрывчатых, представляют значительный теоретический и, разумеется, еще больший практический интерес. К таким системам относятся, в частности, органические нитросоединения, в которых одна нитрогруппа приходится на три или более атомов углерода. Взрывчатыми свойствами могут обладать также и некоторые органические продукты, не содержащие нитрогрупп, например соединения ацетиленового ряда. Взрывоопасность самого ацетилена хорошо известна, и на практике для его использования в сжатом виде разработаны и успешно применяются специальные меры безопасности. В то же время взрывоопасность гомологов ацетилена практически не изучалась.

Рассмотрению взрывоопасности жидкого динитротолуола и некоторых смесей на его основе посвящены работы [1, 2], в которых экспериментально получены зависимости критического диаметра ( $d_f$ ) и скорости детонации ( $D$ ) от плотности заряда ( $\rho$ ). В настоящей работе приведены результаты исследования условий распространения детонационного процесса в жидких веществах, считающихся достаточно взрывобезопасными: в моонитробензоле ( $C_6H_5NO_2$ ) и в соединении с тройной связью — пропаргиловом спирте ( $C_3H_4O$ ).

Термодинамические и детонационные параметры нитробензола и пропаргилового спирта рассчитаны с помощью компьютерной программы SD, использующей уравнение состояния вещества при высоком давлении [3]. Результаты расчета теплоты взрыва ( $Q$ ), ско-

рости, давления ( $p$ ), а также состава основных продуктов взрывного превращения при переменной плотности заряда приведены в табл. 1. Как следует из этих данных, расчетная термодинамическая теплота взрыва нитробензола (при максимальной плотности) составляет 4 МДж/кг, а пропаргилового спирта — 4,3 МДж/кг. Она немногим меньше, чем у динитротолуола (4,5 МДж/кг). С учетом результатов работ [1, 2], в которых было показано, что детонационная способность расплавленного динитротолуола существенно растет при увеличении пористости, было проведено экспериментальное исследование влияния пористости на способность к детонации нитробензола и пропаргилового спирта.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Опыты проводили с реактивным пропаргиловым спиртом, который очищали перегонкой под пониженным давлением. Отбирали фракцию, кипящую при температуре 62 °С при остаточном давлении 30 кПа. Плотность пропаргилового спирта (справочная величина) составляет 0,9715 г/см<sup>3</sup>. Дистиллят представлял собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным неприятным запахом. Кубовый остаток, вероятно содержащий продукты полимеризации пропаргилового спирта, образующиеся при хранении, был прозрачен, но имел темно-коричневый цвет.

Нитробензол заводского изготовления квалификации «ч» (содержание динитробензола не более 0,1 %) очистке не подвергался.

Эксперименты проводили в стальных трубах диаметром  $d = 10$  мм с толщиной стен-

Таблица 1

Результаты расчета термодинамических и детонационных параметров  
нитробензола и пропаргилового спирта

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$D$ , км/с	$p$ , ГПа	$Q$ , МДж/кг	$\gamma$	$m$	Основные продукты взрыва, моль/кг					
						C	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
Нитробензол, $\Delta H_f = 15,9$ кДж/моль											
1,20	4,661	5,61	3,957	1,930	0	37,3	4,5	1,4	5,6	5,9	0,5
1,00	3,845	3,43	3,746	1,720	0,17	—	—	—	—	—	—
0,80	3,146	1,99	3,517	1,550	0,33	33,8	3,6	5,5	5,8	3,6	0,3
0,60	2,545	1,10	3,274	1,410	0,50	—	—	—	—	—	—
0,40	2,069	0,57	3,067	1,300	0,67	31,2	2,0	9,8	5,3	2,5	0,2
0,20	1,755	0,25	2,850	1,240	0,83	—	—	—	—	—	—
Пропаргиловый спирт, $\Delta H_f = -21,76$ кДж/моль											
0,97	4,161	3,81	4,258	1,740	0	35,5	4,2	1,9	11,9	7,5	—
0,90	3,858	3,14	4,177	1,668	0,07	—	—	—	—	—	—
0,80	3,458	2,35	4,048	1,570	0,18	33,3	4,1	3,7	12,0	6,0	—
0,70	3,092	1,73	3,910	1,490	0,28	—	—	—	—	—	—
0,60	2,759	1,26	3,772	1,420	0,38	—	—	—	—	—	—
0,50	2,465	0,91	3,638	1,355	0,48	—	—	—	—	—	—
0,40	2,210	0,64	3,530	1,300	0,59	31,2	2,7	8,3	11,3	4,2	—

Примечание.  $\gamma = c_p/c_v$ ,  $m$  — пористость.

ки  $\delta = 13$  мм и длиной 250 мм. Для фоторегистрации в стенке трубы с шагом 25 мм были просверлены радиальные отверстия диаметром 2 мм. Трубу закрывали снизу резиновой пробкой и прикрепляли к стальной пластине, нижняя часть которой была отогнута под прямым углом и на нее опирался нижний торец трубы (донное расположение пластины-свидетеля). Фоторегистрацию проводили с помощью прибора ЖФР-3. Поскольку собственное свечение детонационного процесса в исследуемых веществах было недостаточным для получения качественных снимков, поступали двойным образом.

1. Радиальные отверстия закрывали заподлицо с поверхностью канала трубы парафиновой пробкой длиной 5 мм. На парафин помещали небольшие комочки азид свинца, после чего радиальные отверстия заклеивали снаружи липкой прозрачной пленкой.

2. Азид свинца приклеивали клеем БФ-2 напротив радиальных отверстий на липкую прозрачную ленту, закрывающую их с внешней стороны трубы.

Детонацию инициировали прессованными

шашками флегматизированного октогена массой 2 г, диаметром 14 мм (плотность  $1,67 \div 1,68$  г/см<sup>3</sup>). Шашки защищали полиэтиленовой пленкой и помещали в высверленное для них расширение в верхней части канала трубы.

Как показано в работе [4], при заполнении канала трубы инертным веществом (нафталином) при использовании первого метода скорость процесса, фиксируемая фоторегистратором по вспышкам азид свинца в радиальных отверстиях, уменьшается по мере его распространения — точки на фоторегистрограмме образуют вогнутую кривую. В настоящих экспериментах аналогичные результаты наблюдали при заполнении трубы водой. В случае проведения экспериментов вторым методом при заполнении канала трубы водой фиксировались только вспышки двух-трех навесок азид свинца, находившихся около ближних к инициатору радиальных отверстий. С учетом этих фактов результаты, в которых детонационный процесс фиксировался на фоторегистрограмме в виде светящихся точек, лежащих на одной прямой, считали стационарной детонацией.

Параллельно проводили опыты без фото-

регистрации, в которых азид свинца не использовался, а вплотную с прозрачной лентой, закрывавшей радиальные отверстия, к трубе крепили металлическую пластину (боковое расположение пластины-свидетеля). По равномерности перфорации пластины после опыта судили о стационарности детонационного процесса. При заполнении канала трубы водой или этанолом степень деформации (сквозное пробитие или глубина вмятин) пластины-свидетеля напротив радиальных отверстий по мере удаления от инициатора явно уменьшалась. При стационарном распространении детонационного процесса по заряду нитробензола или пропаргилового спирта в алюминиевой пластине пробивались сквозные отверстия, в стальной — образовывались вмятины одинаковой глубины. При затухании детонации диаметр пробитых отверстий в алюминиевой и размер вмятин на стальной пластине уменьшались в направлении распространения процесса.

Для уменьшения плотности нитробензола (справочное значение:  $1,223 \text{ г/см}^3$ ) использовали способ механической аэрации, разработанный в работе [1] применительно к тротилу и динитротолуолу: нитробензол загущали коллоксилином (5%), добавляли небольшое количество поверхностно-активного вещества и интенсивно перемешивали при температуре  $\approx 50^\circ\text{C}$ . Полученную пену заливали в стальную трубу и в цилиндрический стеклянный пикнометр, с помощью которого определяли плотность нитробензола.

Обычные желатинизаторы, применяемые для загущения нитросоединений (коллоксилин, полиметилметакрилат), в пропаргильном спирте не растворяются. Поэтому пористые заряды из пропаргильного спирта получали следующим образом. Канал трубы заполняли сферами из пенополистирола (диаметр  $2,5 \div 3,5 \text{ мм}$ ), у входа в канал трубы закрепляли мелкоячеистую металлическую сетку для предотвращения флотации пористых сфер и затем в канал наливали пропаргильный спирт. Перед проведением опыта взвешиванием определяли массы сфер и пропаргильного спирта, помещаемых в трубу, состав и плотность смеси рассчитывали.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Результаты опытов по иницированию детонации в нитробензоле и пропаргильном спирте приведены в табл. 2.

Взрывной процесс в нитробензоле при плотности заряда  $0,39 \div 0,79 \text{ г/см}^3$  (пористость  $0,35 < m < 0,69$ ) распространялся со скоростью  $D \approx 1000 \text{ м/с}$ , зарегистрированной в трех опытах. При этом обильно выделялась сажа, которой после опыта были покрыты труба, пластина-свидетель и стенка взрывной камеры вблизи расположения заряда. Верхняя часть оболочки (длиной  $15 \div 20 \text{ мм}$ ) в месте расположения промежуточного детонатора дробилась на несколько осколков, остальная часть трубы оставалась неповрежденной, диаметр канала трубы в нижней ее части в результате взрыва увеличивался до  $10,5 \text{ мм}$ . Резиновая пробка, закрывавшая трубу снизу, дробилась на мелкие куски, загнутая часть стальной пластины (донный свидетель), на которую опирался нижний торец трубы, оказывалась оторванной. В опытах, которые проводили с алюминиевыми пластинами-свидетелями, прикрепленными снаружи трубы вдоль радиальных отверстий, наблюдалась равномерная перфорация пластин струями продуктов взрыва.

При  $\rho = 0,89 \text{ г/см}^3$  ( $m = 0,27$ ) был зафиксирован отказ детонации нитробензола.

Проведено три опыта по иницированию детонации в гомогенном пропаргильном спирте. В первом из них детонация не возбуждалась. Во втором в алюминиевой пластине напротив всех радиальных отверстий, кроме последнего, обнаружены пробоины. В третьем опыте средняя скорость процесса до затухания, рассчитанная по фоторегистрограмме, составляла  $2000 \text{ м/с}$ . Результаты этих опытов квалифицированы как затухание детонации.

При введении вспененных полистироловых сфер в количестве  $5 \div 7\%$  (по массе) плотность заряда пропаргильного спирта снижалась до  $0,5 \div 0,65 \text{ г/см}^3$  ( $m = 0,49 \div 0,33$ ). Во всех опытах, проведенных при такой плотности, зафиксирована детонация. В двух опытах определена скорость процесса —  $D = 2200 \div 2300 \text{ м/с}$ . Как и при детонации нитробензола, в опытах с пропаргильным спиртом выделялось значительное количество сажи, разрушалась лишь верхняя часть трубы от воздействия инициатора, однако диаметр канала трубы, остававшейся не разрушенной, увеличивался до  $11$ , а в одном из них — до  $12 \text{ мм}$ .

При попытках иницирования детонации зарядов пропаргильного спирта с  $\rho \approx 0,5 \text{ г/см}^3$  ( $m \approx 0,5$ ) зарядами гексогена с  $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$  в двух опытах был зафиксирован отказ детонации.

Таблица 2

Результаты опытов по инициированию детонации  
нитробензола и пропаргилового спирта в стальных трубах ( $d = 10$  мм,  $\delta = 13$  мм)

Номер опыта	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$m$	Диаметр канала после опыта, мм	Пластина-свидетель		$D$ , м/с	Результат опыта
				Расположение	Деформация после опыта		
Нитробензол							
18	0,89	0,26	10,0	Донное	Отсутствует	—	Отказ
17	0,79	0,34	10,5	Боковое	Равномерная перфорация	—	Детонация
19	0,73	0,39	10,5	Донное	Оторвана	800	»
16	0,67	0,44	10,5	Боковое	Равномерная перфорация	—	»
22	0,56	0,53	10,5	Донное	Оторвана	1100	»
20	0,47	0,61	10,5	»	»	—	»
21	0,46	0,62	10,5	»	»	—	»
23	0,40	0,67	10,5	»	»	—	»
24	0,39	0,68	10,5	»	»	1000	»
Пропаргильовый спирт							
8	0,97	0	11,0	Донное	Оторвана	2000	Затухание
9	0,97	0	10,5	Боковое	Перфорация всех отверстий, кроме последнего	—	»
11	0,97	0	10,0	»	Степень перфорации уменьшается к концу пластины	—	»
5	0,55	0,43	12,0	Донное	Оторвана	—	Детонация
12	$\approx 0,5$	0,49	10,5	Боковое	Равномерная перфорация	—	»
2	0,65	0,33	11,5	Донное	Оторвана	—	»
6	0,57	0,41	11,0	»	»	—	»
7	0,54	0,44	11,0	»	»	2200	»
3	0,50	0,49	11,0	Боковое	Равномерная перфорация	—	»
4	0,55	0,43	11,0	Донное	Оторвана	2340	»

Примечание. При  $\rho < 0,97$  г/см<sup>3</sup> пропаргильовый спирт содержит 5 ÷ 7% сфер из пенополистирола.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Результаты опытов показывают, что нитробензол и пропаргиловый спирт, ранее никогда не относившиеся к числу взрывоопасных, при определенных условиях (прочная массивная стальная оболочка, мощное инициирование, умеренная пористость заряда) способны к самораспространяющемуся взрывному превращению. Несмотря на то, что скорость процесса сравнительно невелика ( $0,8 \div 1,1$  км/с для нитробензола и  $2,0 \div 2,3$  км/с для пропаргилового спирта), он, очевидно, сверхзвуковой (скорость звука Ландау в пористых испаряющихся жидкостях в десятки и сотни раз меньше измеренной скорости волны) и может рассматриваться в рамках представлений, обычных при анализе стационарных детонационных волн.

Важная особенность детонации нитробензола и, по-видимому, пропаргилового спирта состоит в необычайно высокой критической пористости заряда, необходимой для распространения незатухающего детонационного превращения. Многие взрывчатые системы (динитротолуол [2], водонаполненные взрывчатые вещества [5]) детонируют устойчиво лишь при пористости, выше некоторого критического значения  $m^*$ . Однако обычно  $m^* \leq 0,1 \div 0,15$ , тогда как в случае нитробензола  $m^* = 0,26 \div 0,34$  (см. табл. 2), а учитывая пониженную скорость детонации при  $m = 0,39$ , может быть даже близкой к 0,4. Детонация пропаргилового спирта определено устойчива при  $m = 0,33$ , при меньших значениях  $m$  опыты не проводили.

Вторая особенность детонации рассматриваемых веществ — весьма низкая скорость: в прочной оболочке при малой относительной плотности и соответственно низком давлении детонации (не только не разрушающем, но даже не повреждающем трубу) скорость детонации нитробензола составляет  $25 \div 50\%$  от идеальной, получаемой термодинамическим расчетом.

Разумеется, основная причина такого поведения относится к кинетическим особенностям изучаемых соединений — относительно малой скорости распада до конечных продуктов, отвечающих термодинамическому равновесию и, в свою очередь, ответственных за весьма значительный тепловой эффект химической реакции при высоком давлении. Очевидно, тесно связанная с кинетикой скорость горения этих веществ при высоком давлении тоже невелика.

Относительно новый результат, также объясняющий пониженную детонационную способность рассматриваемых веществ, — большое содержание свободного углерода в продуктах детонации (более 40% по массе при малой пористости заряда). Соответственно, идеальная скорость детонации мала, и давление во фронте ударной волны недостаточно для инициирования быстрой реакции в гомогенном или слабогетерогенном веществе. Существенно отметить, что при этом расчетная равновесная теплота взрыва неожиданно очень велика — 4 МДж/кг, не намного меньше, чем теплота, выделяющаяся при детонации таких типичных взрывчатых веществ, как тротил или нитрогуанидин, и гораздо выше теплоты взрыва азидов аммония или свинца.

Детальная картина детонации многокомпонентной многофазной системы (исходная жидкость, парообразное вещество, газ в порах и пузырьках, газообразные продукты химического превращения, конденсированный углерод) несомненно очень сложна. Особенность системы состоит также в том, что она находится в наименее исследованной области состояния газ/жидкость, удаленной от асимптотических задач, — газ с каплями жидкости при малой концентрации последних и жидкость с относительно небольшим числом пузырьков газа в единице объема, которые подробно изучены в работах по динамике многофазных систем [6]. Эта особенность усложняет теоретический анализ процесса. В связи с этим рассмотрим упрощенный подход, сходный с предложенным в работе [5].

Очевидно, что при действии ударной волны пористое вещество нагревается неравномерно. Тонкие прослойки жидкости между пузырьками и образовавшиеся из них мелкие капли быстро прогреваются до критической температуры, испаряются, а возникающий при этом пар воспламеняется и сгорает. При этом он либо прогревается до высокой температуры и реагирует в режиме самовоспламенения, либо воспламеняется локально и сгорает в волновом (вероятно, турбулентном) режиме. Более крупные капли прогреваются лишь с поверхности, расходуя на прогрев относительно небольшое количество тепла, но вовлекаются в общий поток и кинетическую часть энергии ударной волны расходуют полностью. Наконец, глубокие слои вещества в прослойках между пузырьками при действии ударной волны, распространяющейся со скоростью  $1 \div 2$  км/с,

практически не прогреваются вовсе, а образовавшиеся при этом крупные капли отстают от общего потока, несколько увеличивая долю энергии, идущей на разогрев.

Рассмотрим вначале нитробензол, для которого имеются практически все необходимые для расчета данные. Предполагаем, что реакция идет в режиме самовоспламенения.

Согласно [7] эффективная константа скорости распада нитробензола зависит от концентрации его паров в реакционном сосуде:

при  $30 < p < 50$  гПа

$$K = 10^{15,7} \exp(-33\,800/T) [\text{с}^{-1}],$$

при  $300 < p < 500$  гПа

$$K = 10^{12,65} \exp(-26\,900/T) [\text{с}^{-1}].$$

Разумеется, это константы скорости мономолекулярного распада, а не образования конечных продуктов, но и значения давления в десятки и сотни гектопаскалей довольно далеки от реализующихся в ударной волне и существенно способствующих трансформации промежуточных продуктов распада в конечные. Характерным временам реакции в изотермическом режиме  $10^{-5} \div 10^{-6}$  с отвечает температура  $1400 \div 1700$  К (по второй формуле выше, чем по первой). Приняв адиабатический период индукции равным  $10^{-5}$  с, получим необходимую температуру ударного разогрева — 1200 и 1300 К.

Необходимость столь высокой температуры ударного разогрева для протекания реакции означает, что при малой пористости ( $m \approx 0$ ) вещество заведомо не реакционноспособно: даже при детонации без потерь скорость  $D = 4,66$  км/с обеспечила бы гомогенный разогрев нитробензола до температуры не выше 1000 К, и скорость химической реакции была бы гораздо ниже необходимой для стационарного распространения детонационной волны.

Если при малой и умеренной плотности пренебречь холодной составляющей внутренней энергии, то изменение температуры паров можно рассчитать по формуле  $\Delta T = u^2/2c_v$ , где  $u$  — массовая скорость за фронтом ударной волны,  $c_v$  — средняя удельная теплоемкость при постоянном объеме в интервале  $\Delta T = T - T_0$ . Для расчета скорости  $u$  при умеренной пористости использован подход [8].

Доля вещества, нагретого до температуры  $T$ ,

$$\eta = \frac{u^2}{2c_v \Delta T} = \frac{m^2 D^2}{2c_v \Delta T}. \quad (1)$$

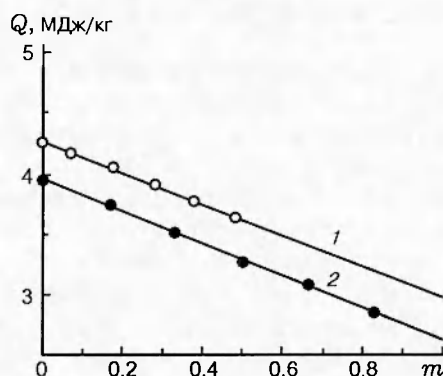


Рис. 1. Влияние пористости на теплоту взрыва пропаргилового спирта (1) и нитробензола (2)

Примем  $\Delta T = 1000$  К и рассчитаем среднюю теплоемкость в интервале  $T = 300 \div 1300$  К. При  $T_0 = 293$  К и атмосферном давлении удельная теплоемкость нитробензола  $c_{p,0} = 1,44$  кДж/(кг·К). Из термодинамического тождества

$$c_v = c_p / (1 + \Gamma \alpha_p T), \quad (2)$$

где  $\Gamma = C^2 \alpha_p / c_p$  — параметр Грюнайзена,  $C = 1,47$  км/с — объемная скорость звука,  $\alpha_p = 10^3$  К $^{-1}$  — изобарный коэффициент теплового расширения, получим  $\Gamma = 1,5$ ,  $c_{v,0} = 0,99$  кДж/(кг·К). Расчет по методу [5] дает  $c_{v,0} = 0,83$  кДж/(кг·К). При  $T = 300 \div 1300$  К средняя теплоемкость нитробензола, рассчитанная по методу [9], равна 1,77 кДж/(кг·К). С учетом разницы между значениями  $c_{v,0}$ , рассчитанными по формуле (2) и методу [9], в формуле (1) можно с хорошей точностью принять  $c_v = 1,93$  кДж/(кг·К). В обычном приближении  $D^2 = 2Q\eta_1(\gamma^2 - 1)$  получим условие распространения детонационной волны:

$$x = \frac{m^2 Q (\gamma^2 - 1)}{c_v \Delta T} - 1 \geq 0, \quad (3)$$

где  $\gamma = c_p / c_v$ .

Зависимости  $Q(m)$  и  $\gamma(m)$  показаны на рис. 1, 2:  $Q = 3,96 - 1,35m = 3,96(1 - 0,34m)$  и  $\gamma = 1,931 - 1,364m + 0,637m^2$ ,  $\gamma = \sqrt{D^2/2Q + 1}$ , по данным табл. 1  $Q_0/c_v \Delta T = 2,05$ ,  $Q_0 = 3,96$  МДж/кг. Соответственно

$$x = 2,05m^2(1 - 0,34m)[(1,931 - 1,364m + 0,337m^2)^2 - 1] - 1. \quad (4)$$

Результаты расчета по формуле (4) приведены в табл. 3. Для всех  $m$  значения  $x$  меньше нуля.

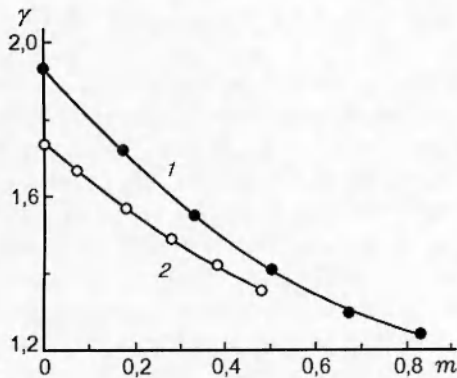


Рис. 2. Влияние пористости на величину  $\gamma$  для нитробензола (1) и пропаргилового спирта (2)

Очевидно, энергия во фронте ударной волны недостаточна для разогрева вещества до температуры самовоспламенения.

Рассмотрим второй возможный вариант протекания реакции в детонационной волне: исходное вещество нагревается до критической температуры, превращается в пар, который воспламеняется и сгорает, вероятно, в турбулентном режиме за счет подвода тепла от горячих продуктов сгорания.

Пусть  $\eta_1$  — доля исходного вещества, нагретого до критической температуры  $T_1$ . Уравнение баланса энергии:

$$c_{v,1}\eta_1\Delta T = u^2/2, \quad (5)$$

где  $c_{v,1}$  — средняя теплоемкость в интервале  $\Delta T_1 = T_1 - T_0$ . В этом случае условие стационарного распространения процесса имеет вид

$$x_1 = \frac{m^2 Q(\gamma^2 - 1)}{c_{v,1}\Delta T_1} - 1 \geq 0. \quad (6)$$

Из табличных данных [10]  $T_1 = 732$  К,  $\Delta T_1 = 439$  К. В интервале  $\Delta T_1$  средняя теплоемкость, рассчитанная по [5], равна 1,36 кДж/(кг·К). С учетом  $\Delta c_{v,0} = 0,16$  кДж/(кг·К) получим

$$x_1 = 5,935m^2(1 - 0,34m)[(1,931 - 1,364m + 0,367m^2)^2 - 1]. \quad (7)$$

Результаты расчета  $x_1$  по формуле (7) приведены в табл. 3. Из них следует, что при  $m < 0,40$  нитробензол не обладает способностью к распространению детонационно-подобного превращения и по второй модели: тепло, необходимое для нагрева и испарения вещества, достаточное для стационарного распространения детонационной волны, больше того, которое ударная волна может сообщить исходному веществу. В хорошем согласии с опытом (наиболее

Таблица 3

Расчетные значения  $x$ ,  $x_1$  и  $\eta_1$   
(соответственно формулы (4), (7) и (5))  
при различной пористости заряда

$m$	Нитробензол			Пропаргиловый спирт	
	$x$	$x_1$	$\eta_1, \%$	$x_1$	$\eta_1, \%$
0,2	-0,86	-0,59	3,0	-0,47	18,8
0,3	-0,75	-0,28	6,8	-0,14	42,3
0,4	-0,66	0	12,0	+0,37	75,2
0,5	-0,58	+0,21	18,7	+0,72	100
0,6	-0,53	+0,36	27,0	+0,98	100
	$m^* = 0,40$			$m^* = 0,31$	

вероятное значение  $m_{\text{ксп}}^* = 0,34 \div 0,39$ ) получим  $m_{\text{расч}}^* = 0,40$ .

Глубину превращения, т. е. долю исходного вещества, прогревающегося в ударной волне и реагирующего в детонационной волне, можно вычислить по уравнению (5). Результаты расчета при  $D = 1$  км/с,  $u = mD$  приведены в табл. 3. Вполне естественно, что глубина превращения растет как при увеличении пористости заряда в результате возрастания кинетической и внутренней энергии волны, так и при увеличении доли вещества в тонких прослойках между пузырьками, способного прогреться и испаряться при действии горячего газа.

Чтобы рассчитать значения  $m^*$  для пропаргилового спирта, необходимы некоторые допущения. Температура кипения этого вещества при атмосферном давлении  $T_{\text{кип}} = 387 \div 388$  К. Критическую температуру можно считать по формулам из [11]:

$$T_{11} = T_{\text{кип}}/0,635 = 610 \text{ К},$$

$$T_{12} = T_{\text{кип}}/[0,567 + \Sigma\Delta\Theta - (\Sigma\Delta\Theta)^2],$$

где  $\Delta\Theta = 0,112$  для набора химических связей в пропаргиловом спирте. Получается  $\Delta T_{12} = 582$  К; соответственно  $T_1 = 596$  К и  $\Delta T_1 = 303$  К. Средняя теплоемкость пропаргилового спирта при  $T = 293 \div 596$  К, рассчитанная по [9], равна 1,21 кДж/(кг·К), экспериментального значения найти не удалось. Но оно отличается от рассчитанного по [9], вероятно, не меньше, чем для нитробензола. Если считать, что эта разность равна  $\sim 0,2$  кДж/(кг·К), получим  $c_v = 1,4$  кДж/(кг·К). Зависимости  $Q(m)$  и  $\gamma(m)$ , рассчитанные по данным табл. 1, при-

ведены на рис. 1, 2:

$$Q = 4,27 - 1,30m \text{ [кДж/кг]},$$

$$\gamma = 1,737 - 1,017m + 0,458m^2.$$

Рассчитанные с использованием этих величин значения  $x_1$  даны в табл. 3. Значение  $x_1 = 0$  достигается при  $m = m^* = 0,31$ . Точное экспериментальное значение  $m^*$  не найдено, но очевидно, что оно меньше 0,35 и соответственно меньше, чем для нитробензола: некоторая способность пропаргилового спирта к самостоятельному детонационноподобному превращению наблюдается даже при  $m = 0$  (см. табл. 2). При этом возникает затухающая низкоскоростная детонация пропаргилового спирта при некоторой пористости, образующейся в результате кавитации. К сожалению, оценить эту пористость количественно пока трудно.

Доля исходного вещества, которая может быть прогрета в ударной волне до температуры  $T_1$ , в этом случае гораздо больше, чем для нитробензола: скорость детонации выше, а теплоемкость и критическая температура меньше. При расчете по формуле (5)  $\eta_1 = 100\%$  уже при  $m = 0,46$ . При большей пористости часть энергии ударной волны идет на дополнительный прогрев паров, и процесс сгорания ускоряется. При  $m = 0,55$  экспериментальная скорость детонации близка к теоретической, полученной с учетом разбавления пропаргилового спирта полистиролом.

Для выяснения деталей механизма детонационного превращения значительный интерес представляют опыты, в которых детонация пропаргилового спирта не могла быть возбуждена зарядом гексогена при  $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ , но возбуждалась шашкой прессованного гексогена, хотя инициирующее давление в обоих случаях гораздо больше давления в самой детонационной волне пропаргилового спирта. Для устойчивого распространения детонации пропаргилового спирта необходимо, чтобы фронт детонационной волны находился на достаточно большом расстоянии от входа в трубу: прочные стенки трубы обеспечивают отсутствие боковой разгрузки, длинный свободный канал гарантирует сохранность реакционной зоны от разгрузки при истечении газов из трубы. Мощность инициатора из прессованного гексогена для этого достаточна, менее мощный порошкообразный гексоген не обеспечивает проникновения зоны реакции на достаточную глубину. Аналогичный эффект наблюдался ранее

при низкоскоростной детонации литого тротила [12].

Механизм воспламенения нитробензола и пропаргилового спирта в детонационной волне не вполне ясен. Возможно, что пары загораются под действием сжатого и нагретого до высокой температуры воздуха в порах. Возможно, как отмечено выше, что их поджигает турбулентный поток горячего газа, следующий за фронтом сжатого вещества со скоростью, близкой к скорости звука в продуктах сгорания. Скорость детонационной волны в рассматриваемой системе близка к скорости звука в горячем газе, поэтому такой комплексный механизм: ударная волна обеспечивает превращение жидкости в пар, а волна турбулентного горения приводит к его воспламенению — в принципе, возможен.

В рассмотренной модели количеством относительно холодного вещества, успевающего сгореть в зоне реакции, пренебрегаем. Это существенный момент модели, принятой для слабых и медленно горящих взрывчатых веществ. Вообще говоря, горение веществ в капельножидком состоянии характеризуется, помимо параметра  $\eta_1$ , еще одним —  $\eta_2$ , долей относительно холодного вещества, успевающего сгореть во фронте детонационной волны. Для веществ, скорость горения которых выше, чем у нитробензола и пропаргилового спирта,  $\eta_2 > 0$ , в пределе  $\eta_1 + \eta_2 = 1$ . Для веществ, изучавшихся в данной работе,  $\eta_2 \sim 0$ . По-видимому, в этом основное отличие легко детонирующих взрывчатых веществ от тех, которые подобно нитробензолу и пропаргиловому спирту, несмотря на относительно высокую теплоту взрыва при большой плотности, детонируют с трудом.

В проведении опытов принимал участие студент С. А. Михайлов.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Райкова В. М. и др. О взрывоопасности некоторых жидких нитросоединений // Хим. пром-сть. 1990. № 5. С. 26–29.
2. Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Хорошев С. М., Анников В. Э. Детонация азрированных систем на основе тротила и дини-



- тротолуола // Взрывчатые материалы и пиротехника. 1992. Вып. 3 (218). С. 20-27.
3. Кондриков Б. Н., Сумин А. И. Уравнение состояния газов при высоком давлении // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 1. С. 114-123.
  4. Бабайцев И. В., Кондриков Б. Н., Пакова З. В., Тышевич В. Ф. О детонации литых взрывчатых веществ с малой скоростью // Физика горения и взрыва. 1969. Т. 5, № 3. С. 326-330.
  5. Кондриков Б. Н., Анников В. Э., Козак Г. Д. Обобщенная зависимость критического диаметра детонации пористых веществ от плотности // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 2. С. 111-123.
  6. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Т. 1, 2.
  7. Максимов Ю. Я. Термическое разложение ароматических полинитросоединений в парах // Журн. физ. химии. 1972. № 7. С. 1726.
  8. Афанасенков А. Н., Богомолов В. М., Воскобойников И. М. Критическое давление инициирования ВВ // Взрывное дело 68/25. М.: Недра, 1970. С. 68-92.
  9. Цянь Сюэ-Сень. Физическая механика. М.: Мир, 1965.
  10. Рабинович В. А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 168.
  11. Викторов М. М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия, 1977. С. 62.
  12. Тышевич В. Ф. Детонация с малой скоростью литых и прессованных взрывчатых веществ: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.

*Поступила в редакцию 23/XII 1997 г.,  
в окончательном варианте — 5/III 1998 г.*