

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ДЕТОНАЦИИ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

В. М. Райкова, Б. Н. Кондриков, А. Халак

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

В рамках теории критического диаметра детонации Дремина — Трофимова исследованы кинетика и механизм химических реакций в детонационной волне растворов нитрогликоля, этиленгликольдинитрата и уксусного ангидрида в азотной кислоте. Расчет параметров состояния вещества в ударной и детонационной волнах проводился с помощью пакета программ SGKR. Показано, что разложение смесей органических веществ с азотной кислотой в детонационной волне является сложной реакцией, включающей несколько стадий. Рассмотрены различные кинетические модели, рассчитаны эффективные значения кинетических параметров для каждой стадии и всего процесса в целом.

Смеси азотной кислоты с органическими веществами используются в химической технологии, прежде всего при производстве нитросоединений, и применяются в качестве жидкого ракетного топлива, а иногда — в качестве взрывчатых смесей.

В работах [1, 2] приведены экспериментальные значения критического диаметра детонации (d_f) растворов нитросоединений и других органических веществ в концентрированной (94 ÷ 100 %) азотной кислоте, полученные в широком диапазоне изменения состава. Позднее были получены данные по детонации смесей нитропроизводных толуола с азотной кислотой в плоском слое [3]. Зависимость d_f от массового содержания HNO_3 в смеси (c_N , %) с различными горючими имеет вид кривых с минимумом. Исключение составляют смеси на основе нитрогликоля, для которых значение d_f при $0 \leq c_N \leq 20$ % постоянно, а затем монотонно растет при добавлении кислоты. Минимум кривых для растворов обычно лежит в области нулевого значения кислородного баланса (A) и отвечает максимальному значению теплоты взрыва ($Q_{v,\max}$) данной смеси. Значения $d_{f,\min}$ меняются от десятых долей миллиметра (тротил, динитротолуол, нитрометан) до 1 ÷ 3 мм (диэтиленгликольдинитрат, уксус-

ный ангидрид, дихлорэтан) и не согласуются с порядком изменения $Q_{v,\max}$ этих смесей.

Главной целью данной работы было изучение кинетики и механизма химических реакций в детонационной волне растворов нитрогликоля (НГЛ), диэтиленгликольдинитрата (ДГДН) и уксусного ангидрида (УА) в азотной кислоте. Анализ экспериментальных данных проводился в рамках теории критического диаметра детонации Дремина — Трофимова [4–7]. Ранее эта модель применялась для расчета кинетических констант нитрометана и тротила [4–7], алифатических нитросоединений [8], смесей тротила и нитрометана с концентрированной серной кислотой и олеумом [9–11] и растворов нитрометана в азотной кислоте [12].

Процесс разложения растворов органических веществ в азотной кислоте может включать несколько реакций: мономолекулярное разложение нитросоединения, бимолекулярную реакцию между HNO_3 и органическим горючим, образование и распад промежуточного соединения или комплекса горючего с HNO_3 . С участием этих реакций рассматривались несколько наиболее вероятных кинетических моделей, анализировались возможные варианты протекания процесса при детонации. Для каждой стадии и всего процесса в целом определялись эффективные значения кинетических констант. Критерием отбора наилучшего варианта кинетической модели являлась степень

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-32-63 и 01-03-32610).

согласия результатов расчета d_f с экспериментом. Предварительные результаты расчета опубликованы в работе [13].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Параметры состояния вещества в ударной и детонационной волнах и характеристики реакционной зоны, определяющей процесс реиницирования детонации в зоне неустойчивости, рассчитывались с помощью пакета программ SGKR (Shock and Detonation General Kinetic and Thermodynamics in Reactive Systems. Computer Package), разработанного нами [14]. Пакет включает три программы: Shock Wave (SW) Code, Steady State Detonation (SD) Code и General Kinetics (GK) Code.

Программа SW предназначена для расчетов температуры и других параметров уравнения состояния конденсированных веществ (органических и ковалентных неорганических соединений) в ударной волне в отсутствие химических реакций. Метод расчета основан на уравнении состояния в форме Ми — Грюнайзена с использованием обобщенной ударной адиабаты жидких веществ в форме $U = U(U_0, u)$ или $p = p(v_0, U_0, v)$, где U — скорость ударной волны; u — скорость потока за фронтом, U_0 — начальная скорость звука; p — давление на фронте ударной волны; v , v_0 — текущий и начальный удельные объемы вещества.

Параметр Грюнайзена находят как термодинамическую функцию:

$$\Gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{v}{c_v} = \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_v v = v \left\{ \frac{1}{2} \left[2c_p^0 \left(\frac{dv_0}{dT_0} \right)^{-1} + p \right] \left(\frac{\partial p}{\partial v_0} \right)_v^{-1} + \frac{v_0 - v}{2} \right\}^{-1},$$

где T — температура ударного разогрева; T_0 — начальная температура; E — энергия сжатого вещества; c_v , c_p — теплоемкости вещества при постоянных объеме и давлении; c_p^0 — значение теплоемкости при $T = T_0$. Производную $(\partial p / \partial v_0)_v$ определяют с помощью уравнения ударной адиабаты $p(v_0, U_0, v)$. Исходными данными для расчета являются экспериментальные зависимости плотности, скорости звука и теплоемкости вещества от начальной температуры. Скорость звука в отсутствие экспериментальных данных рассчитывали по правилу Рао [15, 16]. Изменение теплоемкости вдоль ударной адиабаты рассчитывали по формулам

Эйнштейна [15, 16] с поправкой на разность теплоемкости конденсированного вещества и газа, введенной Шоу [17, 18], и с использованием переменной функции Ферми [12]. Основным результатом расчета по данной программе являются зависимости температуры ударного разогрева от давления.

С помощью программы SD можно рассчитать все основные термо- и гидродинамические параметры состояния детонации Чепмена — Жуге в конденсированных веществах: скорость (D), давление детонации ($p_{СД}$), теплоту взрыва (Q_v) и показатель политропы (γ) исследуемых систем. Описание алгоритма программы SD приведено в [14, 19].

Для построения программы GK расчета скорости реакции W и всех параметров состояния реакционной среды в точке, соответствующей значению W , применяются уравнения теории критического диаметра [5–7, 12]. Исходными данными для проведения этого этапа расчета являются плотность, скорость звука и теплоемкость при начальной температуре, линейная ударная адиабата ($U = U_0 + 0,29 + 1,63u$ [км/с]), зависимость температуры ударного разогрева от давления, параметры детонации D , $p_{СД}$, Q_v , γ и экспериментальные зависимости $d_f(c_N)$. Результатами расчета являются параметры (давление p_3 , температура T_3 и время реакции τ_3) в периферийной зоне реакции на пределе распространения детонации.

Зависимость температуры T_3 от концентрации азотной кислоты для всех трех систем показана на рис. 1. Зависимость $d_f(\tau_3)$ для растворов на основе азотной кислоты описывается линейной функцией:

$$d_f = A\tau_3 - B. \quad (1)$$

Значения коэффициентов A и B приведены в таблице.

Кинетическая обработка результатов расчета проводилась в соответствии с соотно-

Значения коэффициентов A и B в зависимости критического диаметра детонации (d_f , мм) от времени реакции (τ_3 , мкс) распространения детонации растворов на основе азотной кислоты (формула (1))

Вещество	A , мм/мкс	B , мм
Диэтиленгликольдинитрат	36,68	0,168
Нитрогликоль	35,14	0,140
Уксусный ангидрид	40,57	0,093

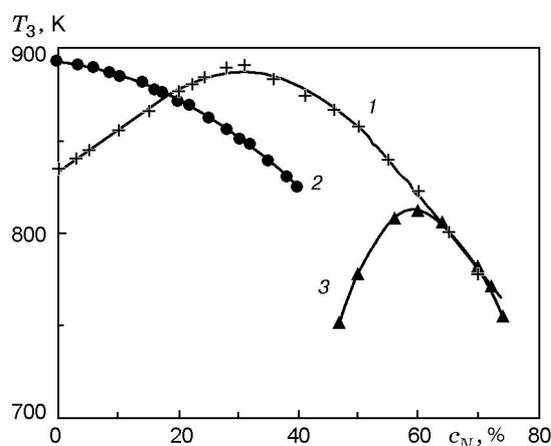


Рис. 1. Зависимость температуры T_3 от содержания азотной кислоты в смесях с ДГДН (1), НГЛ (2) и УА (3)

шениями теории адиабатического теплового взрыва:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{Q_v W_i}{C_{0,i} c_v}, \quad (2)$$

$$W_i = \left| \frac{dC_i}{d\tau} \right| = f(C) k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_3}\right),$$

где W_i — скорость реакции по компоненту i , C — концентрация вещества; $C_{0,i}$ — начальная концентрация i -го компонента в смеси; E_a , k_0 — эффективные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя. Вид функции $f(C)$ отвечает выбранной кинетической модели. Во всех случаях выполняется условие $RT_3/E_a \ll 1$, поэтому в функции $f(C)$ все концентрации принимались постоянными. Соответственно в каждой данной кинетической модели и сама функция $f(C)$ постоянная. Интегрирование уравнения (2) в приближении Франк-Каменецкого дает задержку воспламенения

$$\tau_3 = \frac{c_v RT_3^2 C_{0,i}}{Q_v E_a f(C) k_0} \exp\left(\frac{E_a}{RT_3}\right). \quad (3)$$

Преобразование уравнения (3) к виду

$$\ln Z = \ln a + \frac{E_a}{RT_3}, \quad (4)$$

где $Z = \tau_3 Q_v / T_3^2 c_v$, $a = RC_{0,i} / E_a f(C) k_0$, позволяет построением прямой в координатах $1/T_3$, $\ln Z$ получить E_a и k_0 .

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Диэтиленгликольдинитрат. Критический диаметр детонации чистого ДГДН равен 16 мм [20]. Зависимость критического диаметра детонации растворов ДГДН/ HNO_3 от состава смеси изучена экспериментально в интервале $0 \leq c_N \leq 70$ % [2]. Кривая $d_f(c_N)$ (рис. 2) имеет минимум ($d_{f,\min} = 1$ мм) при концентрации, отвечающей нулевому значению кислородного баланса ($A = 0$ при $c_N = 39,1$ %). Зависимость $T_3(c_N)$ имеет максимум $T_{3,\max} = 891$ К при $c_N = 31$ % (см. рис. 1).

Наиболее вероятными реакциями, которые могут протекать при детонации растворов ДГДН/ HNO_3 , являются распад чистого ДГДН, реакция окисления ДГДН азотной кислотой, образование и распад комплекса [ДГДН· $n\text{HNO}_3$]. Существенно, что кинетические параметры всех трех реакций могут быть определены по отдельности: первой — по зависимости критического диаметра детонации чистого ДГДН от начальной температуры, второй или третьей — по зависимости d_f от концентрации в смесях со значительным содержанием азотной кислоты.

Первая из этих операций выполнена в работе [21]. Функция концентрации равна просто концентрации ДГДН: $f(C) = C_{0,i} = C_0$, $a = R/E_a k_{0,i}$. Константа скорости реакции первого порядка дана в виде

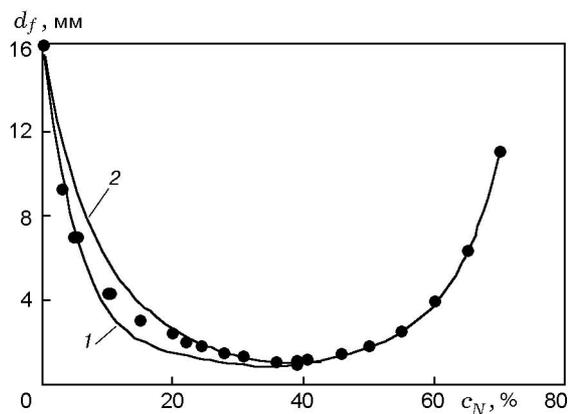


Рис. 2. Зависимость критического диаметра детонации смесей ДГДН/ HNO_3 от концентрации азотной кислоты в растворе:

точки — эксперимент, кривые — расчет по кинетической модели, включающей распад ДГДН и распад комплекса [ДГДН· $n\text{HNO}_3$], кривая 1 — при $n = 1$, 2 — при $n = 2$

$$k_1 = k_{0,1} \exp(-E_1/RT), \quad (5)$$

где $k_{0,1} = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, $E_1 = 86,6 \text{ кДж/моль}$. Обе константы гораздо меньше полученных при изучении медленного термического распада ДГДН при низком давлении: $k_{0,1} = 1,5 \cdot 10^{16,5} \text{ с}^{-1}$, $E_1 = 176 \text{ кДж/моль}$ [22]. Значение $k_{0,1} \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$ соответствует предэкспоненциальному множителю кинетического уравнения квазипервого порядка, состоящего из предэкспоненциального множителя k_0 для реакции второго порядка ($\approx 10^8 \div 10^{10} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$) и концентрации исходного вещества ($C_0 \approx 7 \text{ моль/л}$).

Попытки получить кинетические константы для реакции ДГДН с азотной кислотой успехом не увенчались. В этом случае при большой концентрации кислоты должно быть:

$$W = k_{0,2} C_0 C_N \exp(-E_2/RT),$$

$$f(C) = C_0 C_N, \quad a = R/(E_2/k_{0,2} C_N), \quad (6)$$

$$C_{0,i} = C_0, \quad E_a = E_2,$$

где C_N — мольная концентрация азотной кислоты. В координатах $1/T_3$, $\ln Z$ линейной зависимости не получается, в узком интервале концентраций ($56 < c_N < 70 \%$) можно получить приближенные оценки $k_{0,2} \approx 2,4 \cdot 10^{12} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$ и $E_2 = 128 \text{ кДж/моль}$. Использование этих значений для нахождения расчетной зависимости $d_f(c_N)$ с константами уравнения (5) положительного результата не дает. Расчетные значения d_f плохо согласуются с экспериментальными данными в наиболее важном для суждения об адекватности модели интервале концентраций $5 < c_N < 40 \%$. При $c_N < 20 \%$ расчетные значения d_f значительно выше полученных в опыте. Резкого падения d_f при добавлении малых количеств кислоты эта схема не объясняет.

По аналогии с растворами нитрометана в азотной кислоте [12] было сделано предположение об образовании комплекса типа [ДГДН · $n\text{HNO}_3$] и последующем его распаде в детонационной волне. При малом содержании HNO_3 в смеси распад этого комплекса протекает параллельно с распадом нитроэфира, а при большом — весь ДГДН превращается в комплекс и скорость процесса определяется только скоростью распада последнего. В этом случае суммарная скорость процесса, протекающего в детонационной волне, описывается уравнениями:

при $C_0 \geq C_N/n$:

$$W = k_1(C_0 - C_N/n) + k_3 C_N/n,$$

$$\frac{f(C)}{C_0} = 1 - \frac{C_N}{nC_0} + \frac{k_{0,3}}{k_{0,1}} \frac{C_N}{nC_0} \exp\left(-\frac{E_3 - E_1}{RT}\right), \quad (7)$$

$$E_a = E_1, \quad C_{0,i} = C_0, \quad k_0 = k_{0,1};$$

при $C_0 < C_N/n$:

$$W = k_{0,3} C_0 \exp(-E_3/RT), \quad (8)$$

$$f(C) = C_0, \quad k_0 = k_{0,3}, \quad E_a = E_3, \quad C_{0,i} = C_0,$$

где $k_{0,3}$ и E_3 — кинетические константы реакций распада комплекса. Концентрация азотной кислоты, отвечающая переходу от уравнений (7) к уравнениям (8), определяется по формуле

$$c_N^* = \frac{100n}{3,11 + n} [\%].$$

Согласно этой формуле $c_N^* = 24,3 \%$ при $n = 1$ и $c_N^* = 39,1 \%$ при $n = 2$.

При обработке экспериментальной зависимости $d_f(c_N)$ в координатах $1/T_3$, $\ln Z$ для реакции (8) получена прямая в интервале $36 < c_N < 70 \%$ (рис. 3). Зависимость константы

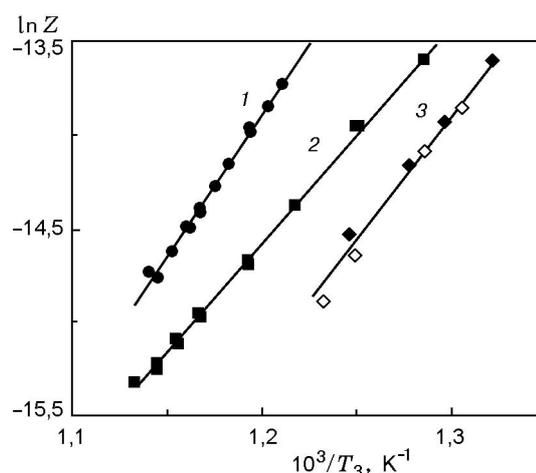


Рис. 3. Результаты обработки экспериментальных зависимостей $d_f(c_N)$ в аррениусовских координатах:

1 — нГЛ/ННО₃, $17 \leq c_N \leq 40 \%$; 2 — ДГДН/ННО₃, $36 \leq c_N \leq 70 \%$; 3 — УА/ННО₃, темные точки — $46 \leq c_N \leq 60 \%$, светлые точки — $60 < c_N \leq 72 \%$

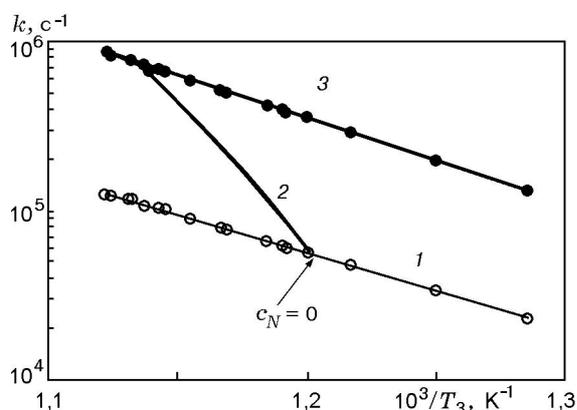


Рис. 4. Температурные зависимости констант скорости распада чистого ДГДН (1), распада комплекса $[\text{ДГДН} \cdot \text{HNO}_3]$ (3) и суммарного процесса разложения растворов (2) в детонационной волне

скорости распада комплекса от концентрации вдоль этой прямой имеет вид

$$k_3 = 4,2 \cdot 10^{11} \exp(-97/RT) [\text{с}^{-1}], \quad (9)$$

E_3 измеряется в кДж/моль. По уравнениям (5), (7)–(9) и зависимости $d_f(\tau_3)$ (см. таблицу) при $n = 1$ и 2 проведен расчет функции $d_f(c_N)$. Поскольку энергии активации E_1 и E_3 близки друг к другу, функцию $f(C)$ в (8) при каждом данном значении C_N можно считать постоянной величиной, приняв $T = T_3(C_N)$. На рис. 4 приведены зависимости констант k_1 , k_3 и k_Σ ($n = 1$) от температуры T_3 .

Сравнение результатов расчета с опытом показано на рис. 2. Кривая 2 при $c_N < 40\%$ соответствует $n = 2$, кривая 1 — $n = 1$. Кривая 2 согласуется с опытом при $20 < c_N < 40\%$, кривая 1 — при $c_N < 5\%$. При $c_N = 0$ и $c_N > 40\%$ обе кривые дают одни и те же значения d_f , совпадающие с экспериментальными. Очевидно, при большой концентрации кислоты образуется комплекс $[\text{ДГДН} \cdot 2\text{HNO}_3]$. При $c_N \leq 20\%$ начинается образование комплекса $[\text{ДГДН} \cdot \text{HNO}_3]$, а концентрация комплекса, отвечающего значению $n = 2$, быстро уменьшается. В интервале $5 < c_N < 20\%$ оба комплекса существуют совместно; при $c_N < 5\%$ комплекс, в котором $n = 2$, практически исчезает. В опытах при $c_N > 40\%$ нельзя отличить один комплекс от другого — концентрации обоих равны C_0 . Соответственно в расчетах кинетические константы комплекса $n = 1$ принимаются равными константам комплекса

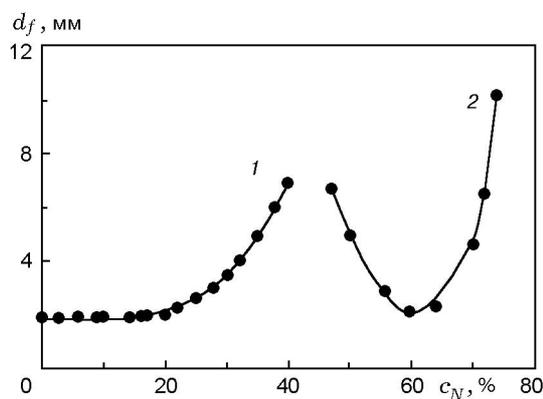


Рис. 5. Зависимость критического диаметра детонации смесей НГЛ/ HNO_3 (1) и УА/ HNO_3 (2) от концентрации азотной кислоты в растворе:

точки — эксперимент, кривые — расчет

$n = 2$, которые, вероятно, и измеряются при $c_N > 40\%$.

Нитрогликоль. Критический диаметр растворов на основе НГЛ в интервале $0 \leq c_N \leq 20\%$ равен 1,9 мм [2]. Увеличение содержания кислоты от 20 до 40% приводит к росту d_f от 1,9 до 6,9 мм (рис. 5).

НГЛ имеет нулевой кислородный баланс, а его смеси с азотной кислотой — соответственно положительный. Поэтому увеличение содержания HNO_3 в смеси приводит к уменьшению величин D , $p_{сж}$, Q_v . При увеличении содержания кислоты от 0 до 40% давление p_3 снижается от 11 до 9 ГПа, а температура T_3 — от 890 до 830 К (см. рис. 1). Очевидно, постоянство d_f требует постоянства скорости реакции при уменьшении температуры.

Константа скорости термического распада НГЛ определена в работе [21] из зависимости $d_f(T_0)$:

$$k_1 = 1,3 \cdot 10^{10} \exp(-77,3/RT).$$

Так же, как в случае ДГДН, энергия активации и предэкспонент гораздо меньше, чем при распаде в интервале температур $100 \div 150^\circ\text{C}$ при давлении ниже атмосферного.

Бимолекулярная реакция НГЛ с азотной кислотой еще менее вероятна, чем в случае ДГДН: накопление NO_2 -групп в молекуле нитросоединений, как известно [23], существенно уменьшает скорость реакций их окисления азотной кислотой и оксидами азота.

Поэтому вначале рассмотрим процесс выделения тепла в системе НГЛ – HNO_3 как реакцию распада НГЛ в инертной среде. Результаты расчета, отвечающие данной кинетической модели, согласуются с опытом только для смесей с очень малым ($c_N \leq 5\%$) или очень большим ($c_N > 35\%$) содержанием кислоты, а в промежуточной области расчетная кривая лежит выше экспериментальных точек и не дает постоянства d_f в области $5 < c_N < 20\%$.

Такое несоответствие результатов расчета с экспериментальными данными указывает на то, что в детонационной волне параллельно с распадом НГЛ протекает другая реакция, которая замедляет рост d_f при увеличении содержания кислоты в растворе. Бимолекулярная реакция между НГЛ и азотной кислотой маловероятна. Поэтому рассмотрим вариант образования и распада комплекса $[\text{НГЛ} \cdot n\text{HNO}_3]$ в детонационной волне по уравнениям (7) и (8).

Обработка экспериментальной зависимости $d_f(c_N)$ в аррениусовских координатах $1/T_3$, $\ln Z$ показывает, что при $c_N \geq 17\%$ расчетные точки ложатся на одну прямую (см. рис. 3). Формула для расчета концентрации HNO_3 , при которой не связанный в комплекс нитрогликоль практически исчезает, имеет следующий вид:

$$c_N^* = \frac{100n}{2,41 + n} [\%].$$

Согласно этой формуле значения $c_N^* = 17\%$ получается при $n = 1/2$. Следовательно, точка перехода от уравнения (7) к уравнению (8) соответствует $n = 1/2$, а комплекс НГЛ с азотной кислотой имеет вид $[2\text{НГЛ} \cdot \text{HNO}_3]$. Уравнение константы скорости k_3 имеет следующий вид:

$$k_3 = 0,75 \cdot 10^{13} \exp(-130/RT) [\text{с}^{-1}].$$

Скорость распада комплекса близка к скорости распада чистого НГЛ в обычных кинетических опытах ($k_1 = 10^{14} \exp(-140/RT)$ [22]).

Сравнение расчетной зависимости $d_f(c_N)$, полученной в предположении образования и распада комплекса $[2\text{НГЛ} \cdot \text{HNO}_3]$, с экспериментальными данными показано на рис. 5. Отклонения результатов расчета от опыта не превышают 0,1 мм, т. е. гораздо меньше погрешности опыта.

Уксусный ангидрид. В смесях уксусного ангидрида с азотной кислотой устойчивое пространство детонации с высокой скоростью

получено в интервале $46 \leq c_N \leq 72\%$ [1, 2]. Зависимость $d_f(c_N)$ имеет вид кривой с минимумом (см. рис. 5). Минимальное значение d_f составляет 2 мм при $c_N = 60\%$, чему соответствует значение $A = -7,3\%$. Интересно отметить, что стехиометрическая смесь уксусной и азотной кислот ($c_N = 64\%$) не детонировала даже в трубках с внутренним диаметром 15 мм. При той же теплоте взрыва (4,2 МДж/кг) для смеси УК/ HNO_3 $d_f = 2,3$ мм.

Зависимость $T_3(c_N)$ имеет максимум $T_{3,\max} = 812$ К при $c_N = 60\%$ и $p_3 = 7,3$ ГПа (см. рис. 1). Расчетные значения τ_3 и T_3 для всех исследованных смесей при $A < 0$ и $A > 0$ в координатах $1/T_3$, $\ln Z$ ложатся на одну и ту же прямую, отвечающую уравнению (4) (см. рис. 3). Константа скорости ведущей реакции

$$k = 1,2 \cdot 10^{13} \exp(-116,4/RT).$$

По-видимому, в растворах УА/ HNO_3 образуется соединение, последующий распад которого и определяет детонационные характеристики системы. О строении этого соединения можно судить по соотношению концентраций азотной кислоты и уксусного ангидрида, которое отвечает минимуму критического диаметра детонации. Массовая доля УА в этой смеси (см. рис. 3) равна 0,4, мольная доля — 0,33. При $d_f = d_{f,\min}$ на один моль УА приходится примерно два моля HNO_3 . Соответственно это либо комплекс $[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3 \cdot 2\text{HNO}_3]$, либо, что более вероятно, ацетилнитрат ($\text{CH}_3\text{CO}(\text{ONO}_2)$), который образуется в смесях азотной кислоты с уксусным ангидридом, но не образуется в смесях азотной и уксусной кислот [24]. В этом случае отношение концентраций C_N/C_0 составляет именно 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опыт, полученный нами при последовательном применении теории критического диаметра [4–6], отчетливо показывает, что область применимости этой теории не ограничивается жидкими веществами с пульсирующим фронтом, как предполагалось при ее создании, но имеет более общий характер [10–12, 21, 25]. Экспериментально установлено [20], что ДГДН имеет ясно выраженные обширные зоны отсутствия реакции, характерные для веществ с негладким фронтом, таких как нитрометан, для которых и строилась данная теория.

рия. В то же время согласно [26] нитроглицерин (НГЦ) имеет одномерный детонационный фронт, картина перехода детонации из трубы в объем для НГЦ значительно отличается от таковой для нитрометана. Тем не менее применение теории [4–6] для НГЦ, ДГДН, а также для НГЛ, характер затухания которого неизвестен, в химико-кинетическом отношении дает вполне разумные (в плане общности механизма распада этих веществ) результаты [21]. При этом, как отмечалось в [27], конкретный механизм реинициирования реакции в зоне затухания обычно не отражается на результатах расчета, и теория может применяться в ее первоначальном виде.

Расчет критического диаметра детонации очень чувствителен к ошибкам в оценке температуры T_3 [7], значение которой определяется температурой разогрева вещества в ударной волне, а также термодинамическими параметрами в точке Жуге и зависит от выбора всегда довольно произвольного уравнения состояния вещества, сжатого ударной волной. Программы SW и SD базируются на уравнении состояния конденсированного вещества и газов при высоких температуре и давлении и снабжены базами данных, которые включают в себя большое количество существующих параметров, определяющих поведение вещества под действием ударной волны. Мы полагаем, что это позволило рассчитать T_3 с достаточной степенью точности.

Из-за отсутствия кинетических данных для процесса детонации нередко используют параметры Аррениуса термического распада ВВ, полученные при давлении, близком к атмосферному. Более надежным представляется определение кинетических констант в условиях затухания детонации по экспериментальным зависимостям задержки инициирования от давления в ударной волне [28] или по зависимости критического диаметра детонации от начальной температуры [10–12, 21, 25]. В данной работе для НГЛ и ДГДН использовались кинетические параметры реакций, полученные из экспериментальных зависимостей $d_f(T_0)$ [21].

Впервые кинетическая модель, включающая более одной химической реакции, была разработана для смесей нитрометана и тротила с серной кислотой и олеумом [9–12]. Она состоит из распада нитросоединения и образования и распада комплексов нитросоединения с серной и пироксерной кислотами. Константы

скорости распада комплексов были определены по экспериментальным зависимостям критического диаметра детонации от состава смеси.

В настоящей работе была расширена область исследования систем, при детонации которых возможно протекание нескольких параллельных реакций. Построена кинетическая модель распада смесей органических веществ с азотной кислотой в детонационной волне. Показано, что в растворах НГЛ и ДГДН в азотной кислоте образуется комплекс нитроэфир — азотная кислота. В растворах с небольшим содержанием HNO_3 (для НГЛ $c_N \leq 17\%$, а для ДГДН $c_N \leq 40\%$) распад этого комплекса протекает параллельно с распадом нитроэфира. При избытке кислоты в растворе скорость процесса определяется только скоростью распада комплекса.

Критический диаметр детонации чистого ДГДН в восемь раз больше, чем для НГЛ. В то же время для смесей ДГДН/ HNO_3 величина критического диаметра ($d_{f,\min} = 1$ мм) вдвое меньше, чем для НГЛ или его смесей с кислотой. Сильное уменьшение значения d_f ДГДН при добавлении азотной кислоты можно объяснить образованием и распадом комплекса $[\text{ДГДН} \cdot n\text{HNO}_3]$, где n меняется от 1 до 2 при увеличении концентрации кислоты. Образование комплекса $[\text{ДГДН} \cdot n\text{HNO}_3]$ постулировалось ранее для объяснения вида фазовой диаграммы ДГДН — HNO_3 и аномальной растворимости в системе ДГДН — HNO_3 — вода [29]. Однако предполагавшийся при низкой температуре и атмосферном давлении комплекс имел состав $[\text{ДГДН} \cdot 4\text{HNO}_3]$, который в условиях наших опытов явно не образуется.

Строение комплекса $[\text{2НГЛ} \cdot \text{HNO}_3]$ и кинетические параметры его распада получены непосредственно из обработки экспериментальных данных в аррениусовских координатах (см. рис. 3). Образование и распад такого комплекса в детонационной волне позволяет объяснить постоянство d_f в области $0 \leq c_N \leq 20\%$ при снижении теплоты взрыва и температуры T_3 .

Высокую детонационную способность уксусного ангидрида с азотной кислотой и раньше объясняли образованием ацетилнитрата в растворе [24]. Расчеты подтвердили это предположение. Значение $d_{f,\min} = 2$ мм приблизительно отвечает отношению концентраций $C_N/C_0 = 2$. Изменение этого отношения в ту или иную сторону приво-

дит к разбавлению ацетилнитрата уксусным ангидридом или азотной кислотой и к соответствующему росту d_f . Точки обеих ветвей кривой $d_f(c_N)$ в аррениусовских координатах ложатся на одну прямую (см. рис. 3), отвечающую скорости распада ацетилнитрата в детонационной волне.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Райкова В. М., Кондриков Б. Н., Козак Г. Д. Экспериментальное исследование детонации растворов на основе азотной кислоты // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 1. С. 84–92.
3. Козак Г. Д., Потапов В. В., Райкова В. М. Измерение критической толщины детонации взрывчатого раствора в тонком слое // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 5. С. 139–141.
4. Дремин А. Н. Критический диаметр детонации жидких взрывчатых веществ // Докл. АН СССР. 1962. Т. 147, № 4. С. 870–873.
5. Дремин А. Н., Трофимов В. С. Расчет критических диаметров детонации жидких веществ // ПМТФ. 1964. № 1. С. 126–131.
6. Трофимов В. С. Неидеальная детонация конденсированных ВВ: Дис... д-ра физ.-мат. наук. Черноголовка: Ин-т хим. физики АН СССР, 1982.
7. Enig W. and Petrone F. The failure diameter theory of Dremine // 5th Symp. (Intern.) on Detonation. Pasadena, CA, Aug. 18–21, 1970. P. 99–104.
8. Traver C. N., Shaw R., Cowperthwaite M. Detonation failure diameter studies of four liquid nitroalkanes // J. Chem. Phys. 1976. V. 64, N 6. P. 2666–2673.
9. Гамезо В. Н., Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Хорошев С. М. Кинетика химических реакций при детонации смесей нитрометана с серной кислотой // Докл. 9-го Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву (Суздаль). Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1989. С. 110–112, 179–181.
10. 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.
11. Gamezo V. N., Kondrikov B. N., Kozak G. D., Khoroshev S. M. Sulfuric acid influence on the nitrocompounds detonation reactions // J. de Physique IV, Colloque C4, supplément au J. de Physique III. 1995. V. 5. P. C4-395–C4-405.
12. Гамезо В. Н. Кинетика тепловыделения в реакционной зоне детонационной волны: Дис... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1992.
13. Raikova V. M., Halak A., Kondrikov B. N. Chemical kinetics at detonation of organic compounds — nitric acid mixtures // Proc. 30th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, June 29 — July 2, 1999. P. 95-1–95-12.
14. Sumin A. I., Gamezo V. N., Kondrikov B. N., Raikova V. M. Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems computer package // Trans. 11th (Intern.) Detonation Symp. Snowmass, Colorado, USA, August 31 — September 4, 1998.
15. Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. М.: Мир, 1965.
16. Афанасенков А. И., Богомолов В. М., Воскобойников И. В. Критические давления инициирования взрывчатых веществ // Взрывное дело. № 68/25. М.: Недра, 1970. С. 68–92.
17. Cowperthwaite M., Shaw R. A $c_v(T)$ equation of state for liquids. Calculation of the shock temperature of carbon tetrachloride, nitromethane and water in the 100 kbar region // Chem. Phys. 1971. V. 53. P. 555–571.
18. Кондриков Б. Н., Райкова В. М. Расчет параметров уравнения состояния // Методические указания по курсу «Термодинамика горения и взрыва». М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981.
19. Райкова В. М., Сумин А. И. Расчет равновесных процессов при высоких температуре и давлении. Методические указания по курсу «Избранные главы химической физики». М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1984.
20. Старшинов А. В. Изучение предельных условий механизма детонации жидких С- и О-нитросоединений: Дис... канд. техн. наук. М., 1979.
21. Гамезо В. Н., Кондриков Б. Н., Козак Г. Д. К зависимости критического диаметра детонации нитроэфиров от начальной температуры // Хим. физика. 1993. Т. 12, № 5. С. 719–722.
22. Андреев К. К. Термическое разложение и горение ВВ. М.: Наука, 1966.
23. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1973.
24. Dubor J., Calzia J. C. R. Explosive properties of the mixtures of nitric acid with acetic anhydride and water // Acad. Sci. Paris. 1968. V. 266. P. 1114–1116.
25. Гамезо В. Н., Кондриков Б. Н. Расчет кинетических характеристик распада нитрометана и тротила по зависимости критического диаметра детонации от температуры // Тез. докл. IV Всесоюз. совеща. по детонации. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1988. Т. 1. С. 111–117.

26. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К. Детонационные волны в конденсированных средах. М.: Наука, 1970.
27. Kondrikov V. N. The limits of applicability of usual kinetic relations to the detonation waves chemistry. Homogeneous Explosives // J. de Physique IV. Colloque C4, supplement au J. de Physique III. 1995. V. 5. P. C4-163–C4-170.
28. Berke J. G., Shaw R., Tegg D., Seely L. B. Shock initiation of nitromethane, methyl nitrite and some bis difluoramino alkanes // 5th Symp. (Intern.) on Detonation. 1970. P. 168.
29. Лурье Б. А., Светлов Б. С. Термический распад диэтиленгликольдинитрата в конденсированной фазе // Вопросы теории взрывчатых веществ: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: МХТИ, 1974. С. 19–28.

Поступила в редакцию 9/XI 1999 г.
