

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ ДЕТОНАЦИИ ЖИДКИХ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ

Определены концентрационные пределы детонации жидких гомогенных смесевых систем, состоящих из ВВ или окислителя и невзрывчатого растворителя (горючего). На примере растворов нитрометана и тетранитрометана с трифторуксусной кислотой показана связь концентрационного предела с химизмом и генерацией энергии в детонационном процессе.

Концентрационные пределы детонации (КП) газовых смесей — это известные фундаментальные константы [1—3], знание которых лежит в основе методов безопасной работы с горючими газами. Данные же о КП конденсированных взрывчатых систем в литературе практически отсутствуют. В работе [4] сделана попытка определить пределы детонации растворов метилнитрата и этиленгликольдинитрата в некоторых растворителях. Для каждой пары ВВ — растворитель найденные значения КП имели разброс по концентрации в 10—30 % в зависимости от условий проведения эксперимента. Эта погрешность существенно выше, чем при определении КП газовых смесей, для которых значения КП приводятся в [1, 3] с точностью 0,01—1 % по содержанию компонентов. Очевидно, при таком экспериментальном разбросе приведенных в [4] величин КП им не может быть приписан определенный химический состав раствора.

Поиск более строгой взаимосвязи между значением КП и химическим составом представляется необходимым, например, при постановке задачи об исследовании химических процессов, сопровождающих детонационные превращения.

Многолетние фундаментальные исследования детонации конденсированных ВВ, которые проводились в ИХФЧ РАН и привели к разработке теории критического диаметра детонации жидких ВВ на основе экспериментального изучения неустойчивости их детонационного фронта [5, 6], указывают на возможность значительно более корректной оценки КП жидких растворов. Примером служат известные исследования детонации растворов нитрометана и ацетона. Найдено [5, 6], что смеси, содержащие более 75 % нитрометана по объему (или более 81 % по массе), способны детонировать в нормальном режиме при диаметре заряда более 30 мм. В смесях с объемным содержанием нитрометана менее 70 % (или 77 % по массе) нормальная детонация не наблюдается при любых приемлемых для эксперимента диаметрах зарядов, заключенных в оболочки. Концентрационный предел, где происходит срыв химической реакции и критический диаметр детонации стремится к бесконечности, найден при объемном содержании нитрометана в смеси 72 % (или ~ 79% по массе).

Необходимо отметить, что КП в данном случае может быть надежно увязан с химическим составом раствора. При определении КП других систем с различным химическим составом в принципе можно получить новые сведения о химизме детонационных процессов, что является основной целью настоящей работы. К сожалению, пример растворов нитрометана с ацетоном, выполненный на высоком экспериментальном уровне, единственный, что связано, очевидно, как с большим объемом эксперимента, так и с расходом материалов на его проведение.

Авторы разработали метод определения КП жидких гомогенных взрывчатых систем на основе рекомендаций ГОСТ 5984—80 «Вещества взрывчатые. Методы определения бризантности». Способ дает возможность определить КП с погрешностью не хуже $\pm 1\%$ по содержанию компонентов и требует сравнительно небольшого количества материалов (несколько сотен

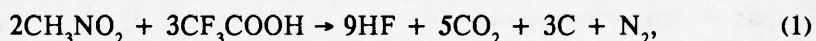
Система	Взрывчатое вещество (окислитель)	Растворитель (горючее)	КП, % (по массовому содержанию растворителя)
1	НМ	Ацетон	22
2	ТНМ	НБ	80
3	ТНМ	ЦГН	86
4	ТНМ	n-Гептан	50
5	ФНФ	НБ	72
6	ФНФ	ЦГН	83
7	ФНФ	n-Гептан	43
8	НМ	ТФУК	74
9	ТНМ	ТФУК	78
10	АК	Хлористый метилен	87
11	АК	Уксусный ангидрид	72

Примечание. НМ — нитрометан, ТНМ — тетранитрометан, ФНФ — фторнитрометан, АК — азотная кислота, НБ — нитробензол, ЦГН — циклогексилнитрат, ТФУК — трифторуксусная кислота.

граммов). В его основе лежит резкое снижение бризантности (по величине обжатия медных крешеров) при малом изменении соотношения компонентов вблизи КП. Эксперименты с зарядами различной геометрии дают возможность определить значение КП как константу для конкретной детонирующей системы. Она представляет собой предельное содержание невзрывчатого растворителя (горючего), при дальнейшем увеличении которого распространение стационарного детонационного процесса становится невозможным при любом диаметре заряда.

Значения КП ряда жидких взрывчатых растворов, экспериментально найденные при температуре $20 \pm 1^\circ$, приведены в таблице. Отметим, что найденное значение КП для системы НМ/ацетон практически совпало с указанным в [5]. Достигнутая точность определения значений КП позволила установить, что для прекращения нормальной детонации растворов на основе ФНФ требуется на 3—8 % меньше горючего, чем в аналогичных растворах на основе ТНМ (см. таблицу). Это может быть связано с меньшим содержанием в молекуле ФНФ избыточного кислорода, который будет израсходован на окисление горючего. Связать значения КП с химическим составом горючих для систем 2—7 пока не представляется возможным. Для этого необходимы дополнительные экспериментальные данные с более широким подбором компонентов.

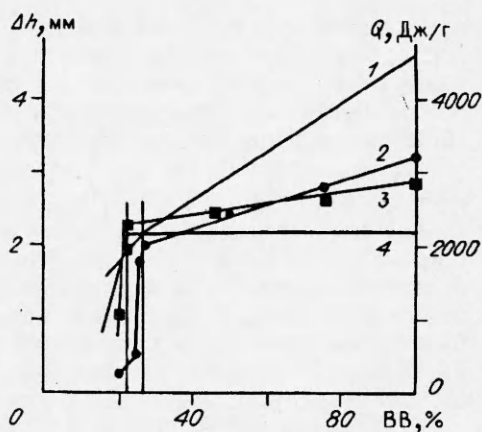
Проследить связь между химическим составом компонентов, химизмом детонационного процесса и значением КП можно в случае растворов, содержащих ТФУК (системы 8,9). Если представить раствор НМ с ТФУК, полностью сбалансированный на образование фтористого водорода по уравнению



то он должен содержать по массе 73,7 % ТФУК и 26,3 % НМ. Именно до такого соотношения компонентов система сохраняет способность нормально детонировать и становится недетонационноспособной при дальнейшем увеличении содержания ТФУК. Это дает основание полагать, что именно образование фтористого водорода служит движущей силой детонационного процесса, и он прекращается при введении в систему избыточного фтора, не обеспеченного содержанием эквивалентного количества водорода.

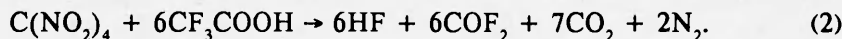
Уравнение (1) составлено на основе термодинамически обоснованной последовательности образования продуктов детонации [7] и подтверждает преимущественное образование HF при детонации CHNOF-содержащих ВВ. Характерно, что весь фтор во взрывчатой системе НМ/ТФУК связан с углеродом в виде фрагмента CF_3 в ТФУК. И хотя последняя обладает весьма низкой

Зависимость бризантности и расчетной теплоты детонации от соотношения компонентов в растворах нитрометана и тетранитрометана с трифторуксусной кислотой (точки — экспериментальные значения обжатия крешеров).



энтальпией образования ($\Delta H_f^0 = -1059$ кДж/моль [8]) и с этих позиций должна рассматриваться как энергетически инертный флегматизатор, возможность образования HF за счет разрыва связей С—F позволяет сохранить детонационную способность растворов при достаточно высоких содержаниях ТФУК (ср. с ацетоном).

В случае детонационного процесса в растворах ТФУК и ТНМ концентрационный предел обусловлен полным расходом избыточного кислорода ТНМ на окисление ТФУК с разрывом связи С—С:



Раствор, детонационное превращение которого протекает в соответствии с уравнением (2), содержит 22,3 % ТНМ и 77,7 % ТФУК, что также совпадает с экспериментально найденным значением КП.

Легко убедиться, что значения КП растворов, содержащих ТФУК, связаны с генерацией энергии в зоне химической реакции детонационной волны. Это видно на рисунке, где представлены зависимости бризантности Δh и рассчитанной по данным [7] теплоты детонации Q в зависимости от содержания ВВ (НМ и ТНМ) в растворах с ТФУК.

При добавлении ТФУК к НМ обжатие крешеров (линия 2) монотонно уменьшается вплоть до достижения КП. Симбатно на этом участке изменяется и теплота детонации (кривая 1). Она уменьшается с 4600 Дж/г (для чистого НМ) до 2170 Дж/г у КП. Монотонное снижение энергии взрывчатой системы вызвано тем, что падение суммарной энтальпии ее образования за счет введения ТФУК не компенсируется уменьшением энтальпии образования продуктов детонации за счет образования HF, хотя для этого расходуется весь фтор из молекулы ТФУК, т.е. из каждой молекулы ТФУК образуются три молекулы HF.

При достижении КП весь водород нитрометана оказывается связан с фтором в соответствии с уравнением (1), и дальнейшее введение низкоэнтальпийной ТФУК уже не приводит к образованию HF в прежних количествах. В результате теплота детонации начинает падать значительно более резко, на ее зависимости от состава определяется перегиб, положение которого соответствует положению КП.

Сходная картина наблюдается, когда ТФУК добавляют к ТНМ. Основным энергетическим процессом, поддерживающим детонационную способность системы до КП, является, как уже отмечалось, доокисление ТФУК с разрывом связи С—С. На этом участке, при практически постоянной теплоте детонации (см. линию 4 на рисунке), характерной для ТНМ (~ 2200 Дж/г), уменьшается бризантность (кривая 3) за счет увеличения средней молекулярной массы продуктов детонации. Как только избыточный кислород ТНМ оказывается израсходованным на окисление ТФУК в соответствии с уравнением (2), наступает концентрационный предел, а на зависимости теплоты детонации от состава обнаруживается перегиб из-за резкого снижения прихода энергии от реакции окисления.

В заключение отметим, что знания о КП жидких растворов представляют значительный практический интерес. Они могут быть полезными, например, при приготовлении ВВ из невзрывчатых компонентов на месте

применения, для решения вопросов безопасной транспортировки ВВ в растворах, снижения взрывоопасности ряда химических производств, где в реакторах одновременно присутствуют окислители и горючее. Среди последних особое место занимают процессы нитрования азотной кислотой, которая образует детонационноспособные смеси с органическими соединениями.

Для систем 10, 11 (см. таблицу) приведены значения КП растворов азотной кислоты ($d_4^{20} = 1,510$, концентрация 99,5 %) с двумя горючими: хлористым метилом и уксусным ангидридом. Такие растворы достаточно широко используются для нитрования [9], причем, как правило, при соотношениях компонентов, обеспечивающих детонационную способность реакционной системы. Вместе с тем переход на недетонационноспособные нитрующие системы требует дополнительного комплексного изучения реакции нитрования, поскольку может быть связан, в частности, с замедлением скорости основного процесса и протеканием побочных реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18460).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. Теория детонации. — М.: Гостехиздат, 1955.
2. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. — М.: Оборонгиз, 1960.
3. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. — М.: Недра, 1988.
4. Кондриков Б.Р., Райкова В.М. Пределы детонации взрывчатых растворов // ФГВ. — 1977. — 13, № 1. — С. 55—62.
5. Дремин А.Н., Савров С.Д., Трофимов В.С. и др. Детонационные волны в конденсированных средах. — М.: Наука, 1970.
6. Дремин А.Н. Пульсирующий детонационный фронт // ФГВ. — 1983. — 19, № 4. — С. 159.
7. Еременко Л.Т., Нестеренко Д.А. // Детонация. — Черногловка: ОИХФ РАН, 1992.
8. Колесов В.П., Зенков И.Д. // Журн. физ. химии. — 1966. — 40. — С. 1378.
9. Топчиев А.В. Нитрование. — М.: Наука, 1965.

142432, Черногловка,
ИХФ РАН

Поступила в редакцию
23/XII 1994

УДК 620.172.25:546.821

*В.Н. Русак, В.А. Рыжанский, А.Г. Иванов,
С.Н. Заикин*

ВЗРЫВОСТОЙКОСТЬ СВАРНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ТИТАНОВЫХ ОБОЛОЧЕК

Приводятся результаты экспериментального исследования реакции на внутреннее взрывное нагружение сварных цилиндрических оболочек из титанового сплава ПТ-3В, заполненных воздухом или водой. Установлено, что при разрушении оболочек проявляется сильный масштабный эффект в виде резкого снижения взрывостойкости с увеличением размеров. Дана рекомендация по ослаблению влияния масштабного фактора и повышению взрывостойкости оболочек. Получены полуэмпирические формулы, которые рекомендованы для оценки параметров взрывной деформации оболочки цилиндрической взрывозащитной камеры из титанового сплава.

Для локализации взрывных процессов в замкнутом объеме широко применяются взрывозащитные камеры и контейнеры (ВЗК). Основным несущим элементом ВЗК является оболочка, для изготовления которой часто используются специальные стали, достаточно прочные, вязкие и пластичные. Данные факторы необходимы для диссипации энергии взрыва и, следовательно, обуславливают надежность ВЗК и экономичность по массе. С этой

© В.Н. Русак, В.А. Рыжанский, А.Г. Иванов, С.Н. Заикин, 1994.