

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ИЗЭНТРОПИИ ПРОДУКТОВ ДЕТОНАЦИИ ТИПИЧНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВВ

В. М. Кузнецов, Н. М. Кузнецов, А. Ф. Шацкевич
(Москва)

Продукты детонации большинства взрывчатых веществ, применяющихся на практике и в экспериментальных исследованиях, состоят в основном из воды, двуокиси и окиси углерода, азота и кислорода. Для H_2O , CO_2 , CO , N_2 , O_2 имеет место практически степенная зависимость молярной энергии от температуры ($500 \leq T \leq 4700 \text{ K}$) и сравнительно небольшое различие в эффективных диаметрах молекул. Это дает возможность написать единое уравнение состояния продуктов детонации, существенно упростить уравнение и найти аналитическое решение уравнения изэнтропы.

В общем случае давление газа можно представить в виде суммы тепловой и «холодной» p_{x1} составляющих:

$$p = RT/\mu v \cdot f(v, T) + p_{x1}(v). \quad (1)$$

Здесь R — газовая постоянная; T — температура; μ — молекулярный вес; v — удельный объем.

Тогда из термодинамических соотношений

$$(\partial E/\partial v)_T = T(\partial p/\partial T)_v - p, \quad dE = (\partial E/\partial v)_T dv + (\partial E/\partial T)_v dT$$

следует выражение для энергии газа

$$E = \frac{RT^2}{\mu} \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{v} + E^*(T) + E_{x1}(v), \quad (2)$$

где $E^* = E(v \rightarrow \infty)$ — энергия идеального газа; $E_{x1} = - \int_{\infty}^v p_{x1} dv$ — «холодная» составляющая энергии.

Функции $f(v, T)$ и $p_{x1}(v)$, определяемые силами межмолекулярного взаимодействия, в общем случае различны для разных газов и газовых смесей.

Взаимодействие молекул при больших сжатиях и высоких температурах определяется короткодействующими силами отталкивания. Основным параметром, характеризующим такое взаимодействие, является эффективный размер молекул. Эффективные диаметры молекул H_2O , CO_2 , CO , N_2 , O_2 близки по величине. Кроме того, различие эффективных диаметров сглаживается в силу высокой плотности газов.

Иными словами, в функциях $f(v, T)$ и $p_{x1}(v)$ можно перейти от удельных к молярным объемам

$$f(v, T) = \varphi(\rho/\mu, T), \quad p_{x1}(v) = p_x(\rho/\mu) \quad (3)$$

и допустить, что $\varphi(\rho/\mu, T)$ и $p_x(\rho/\mu)$ есть одинаковые функции для любых газовых смесей, состоящих из H_2O , CO_2 , CO , N_2 и O_2 .

Если потенциал сил отталкивания U представить в виде степенной функции $U \sim r^{-n}$ (r — расстояние между молекулами), то в этом приближении [1, 2]

$$\varphi(\rho/\mu, T) = \varphi(\tau), \quad (4)$$

где $\tau = b\rho/\mu \cdot T^{-3/n}$. Для рассматриваемых газов в интервале температур $500 \leq T \leq 4700 \text{ K}$ молярную энергию идеального газа $E^*(T)$ можно выразить в виде степенной функции от температуры

$$\mu E^* = aT^\alpha. \quad (5)$$

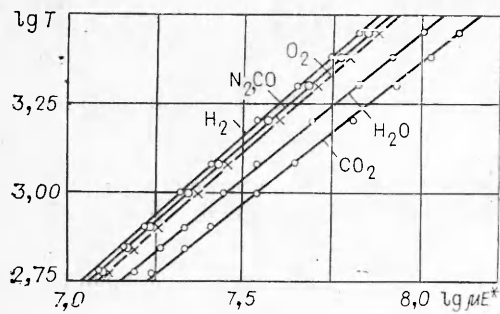


Рис. 1. Зависимость молярной энергии μE^* от температуры.

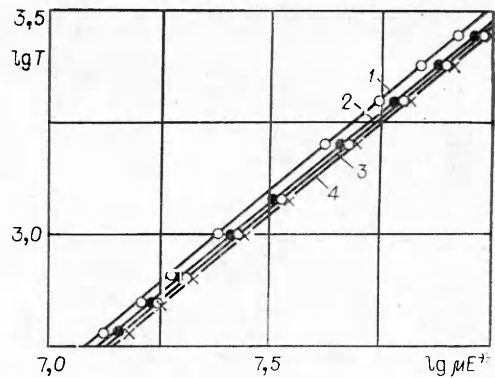


Рис. 2. Зависимость молярной энергии μE^* от температуры для гексогена (1), А-7 (2), аммотола 80/20 (3) и тэна (4).

На рис. 1 приведены зависимости $\mu E^* = f(T)$ [3, 4], а ниже даются значения α и a (μ в кг/кмоль, E в Дж/кг).

	CO ₂	H ₂ O	O ₂	CO, N ₂	H ₂
α	1,25	1,22	1,15	1,15	1,13
a	$6,1 \cdot 10^3$	$6,21 \cdot 10^3$	$8,19 \cdot 10^3$	$7,67 \cdot 10^3$	$8,46 \cdot 10^3$

Поскольку для отдельных газов различия в величине α невелики, то в рассматриваемом интервале температур с достаточной точностью можно выразить в виде степенной функции и зависимость $\mu E^* = f(T)$ для смесей, состоящих из этих газов.

На рис. 2 приведены зависимости молярной энергии μE^* от температуры для смесей газов, соответствующих составу продуктов детонации тэна [5], гексогена [2], аммотола 80/20 [4] и аммонита А-7 (состав продуктов — 93% аммиачной селитры и 7% тротила — вычислялся из условия максимального выделения энергии). Отклонение от степенной зависимости для этих газовых смесей в интервале температур $500 \leq T \leq 4700$ К не превышает 3%. В таблице дается состав продуктов и значения параметров α и a . Уравнения (1), (2) с учетом (3)–(5) можно записать в виде

$$p = RT\rho/\mu \cdot \varphi + p_x, \quad \mu E = aT^\alpha + 3/n \cdot RT(\varphi - 1) + \mu E_x,$$

$$\varphi = \varphi(\tau), \quad \tau = b\rho/\mu \cdot T^{-3/n}.$$

Для вычисления изэнтропической зависимости давления, энергии и температуры от плотности достаточно проинтегрировать уравнение $\rho^2 dE = p d\rho$. При этом изменение температуры в процессе изэнтропического расширения определяется из выражения

$$\left[a\alpha T^{\alpha-1} + \frac{3R}{n}(\varphi - 1) \right] \frac{dT}{d\rho} + \frac{3RT}{n} \frac{d\varphi}{d\rho} = \frac{RT\varphi}{\rho} \quad \text{или}$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{R}{a\alpha} \frac{T^{2-\alpha}}{\left(1 - \frac{3R}{n\alpha} \frac{1}{T^{\alpha-1}}\right)} \frac{\left(\varphi - \frac{3\tau}{n} \frac{d\varphi}{d\tau}\right)}{\tau}.$$

ВВ	μ	Состав продуктов, %								α	a
		CO ₂	H ₂ O	O ₂	CO	N ₂	H ₂	CH ₄			
Тэн	28,73	31,82	31,82	—	13,64	18,18	4,55	—	1,205	$6,73 \cdot 10^3$	
Гексоген	25	10,47	23,97	—	22,64	33,78	8,46	0,68	1,205	$5,86 \cdot 10^3$	
Аммотол 80/20	24,97	15,39	55,42	0,935	—	28,26	—	—	1,205	$6,55 \cdot 10^3$	
А-7	23,55	5,08	56,57	9,88	—	28,47	—	—	1,205	$6,37 \cdot 10^3$	

Решение последнего уравнения имеет вид

$$T^{\alpha-1} = T_0^{\alpha-1} - \frac{R(\alpha-1)}{a\alpha} \left[\ln \frac{\rho_0}{\rho} + t_0 - t \right], \quad (6)$$

где $t = \int_0^{\tau} \frac{(\varphi-1)}{\tau} d\tau - \frac{3}{n} (\varphi-1) + 1,378$; t_0 — значение функции t при $\rho = \rho_0$ и $T = T_0$.

Это же выражение изэнтропии можно получить, если сначала вычислить свободную энергию F , используя соотношение $F = F^* + T \int_0^T \frac{E - E^*(T)}{T^2} dT$, затем, дифференцируя F по T , найти энтропию (F^* — свободная энергия идеальной газовой смеси).

Для определения неизвестных функций $\varphi(\tau)$, $\tau(\rho/\mu, T)$ и $p_x(\rho/\mu)$ можно воспользоваться уравнением состояния продуктов детонации гексогена, полученным в [2]. Из работы [2] следует

$$\begin{aligned} \varphi - 1 &= (2,7\tau + 15\tau^4)/(1 + 2,6\tau^4), \quad \tau = 0,143 \rho/\mu T^{0,3}, \\ p_x &= 2,406 \cdot 10^4 (\rho/\mu)^3 - 7,875 \cdot 10^5 (\rho/\mu)^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь и далее все размерные величины выражены в системе СИ. С учетом (7) запишем функцию t , входящую в решение уравнения изэнтропии (6)

$$\begin{aligned} t &= 0,376 \ln \left(\frac{\tau^2 + 1,114\tau + 0,62}{\tau^2 - 1,114\tau + 0,62} \right) + 0,752 \operatorname{arctg} \left(\frac{1,114\tau}{0,62 - \tau^2} \right) - \\ &\quad - \frac{0,3(2,7\tau + 15\tau^4)}{1 + 2,6\tau^4} + 1,378. \end{aligned}$$

С ошибкой, не превышающей 3%, зависимости $\varphi(\tau)$ и $t(\tau)$ аппроксимируются формулами

$$\begin{aligned} \varphi - 1 &= 2,9\tau^{1,03} \quad \text{при } \tau \leq 0,26, \\ \varphi - 1 &= 5,6\tau^{1,5} \quad \text{при } 0,26 \leq \tau \leq 0,85, \\ t &= 1,905\tau \quad \text{при } \tau \leq 0,63, \\ t &= 2,43\tau^{1,54} \quad \text{при } 0,63 \leq \tau \leq 1,2. \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, в интервале температур $500 \leq T \leq 4700$ К связь между термодинамическими функциями для продуктов детонации ВВ, состоящих из H_2O , CO_2 , CO , N_2 и O_2 , можно представить в следующем виде:

$$p = RT\rho/\mu + RT\rho/\mu \cdot (\varphi - 1) + p_x, \quad (9)$$

$$\mu E = aT^\alpha + 0,3 RT(\varphi - 1) + \mu E_x, \quad (10)$$

$$\varphi - 1 = (2,7\tau + 15\tau^4)/(1 + 2,6\tau^4), \quad \tau = 0,143/T^{0,3} \cdot \rho/\mu, \quad (11)$$

$$p_x = 2,406 \cdot 10^4 (\rho/\mu)^3 - 7,875 \cdot 10^5 (\rho/\mu)^2, \quad (12)$$

$$\mu E_x = 1,203 \cdot 10^4 (\rho/\mu)^2 - 7,875 \cdot 10^5 (\rho/\mu). \quad (13)$$

При $\tau \leq 0,63$ уравнение изэнтропии (6) имеет вид

$$T^{\alpha-1} = T_0^{\alpha-1} - \frac{R(\alpha-1)}{a\alpha} \left[\ln \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{0,272(\rho_0 - \rho)}{\mu T_0^{0,3}} \right]. \quad (14)$$

Обычно в качестве исходных параметров взрывного источника задается начальное значение удельной энергии E_0 и плотность заряжения ρ_0 . Кроме того, предполагается, что известны параметры μ , a и α , характеризующие химический состав продуктов детонации. По этим данным и формулам (11), (12) или (8) определяется начальная температура

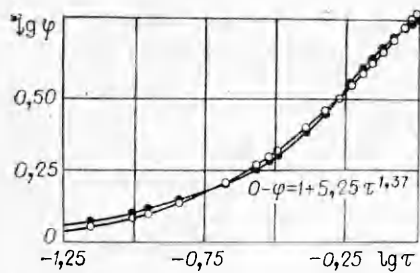


Рис. 3. Аппроксимация функции $\varphi(\tau)$.

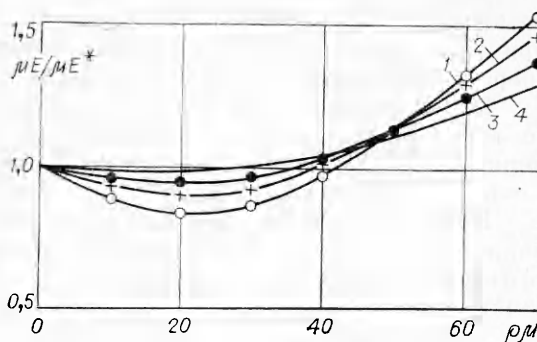


Рис. 4. Отношение полной энергии E к составляющей E^* в зависимости от молярной плотности.

T_0 , К: 1 — 1500, 2 — 2000, 3 — 3000, 4 — 4700.

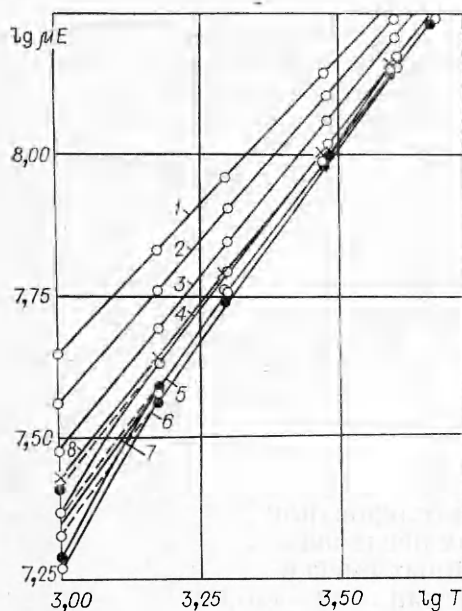


Рис. 5. Зависимость полной молярной энергии от температуры для различных значений молярной плотности.

ρ/μ : 1 — 70, 2 — 60, 3 — 50, 4 — 40, 5 — 30, 6 — 20, 7 — 10, 8 — $\rho/\mu \rightarrow 0$ (идеальный газ).

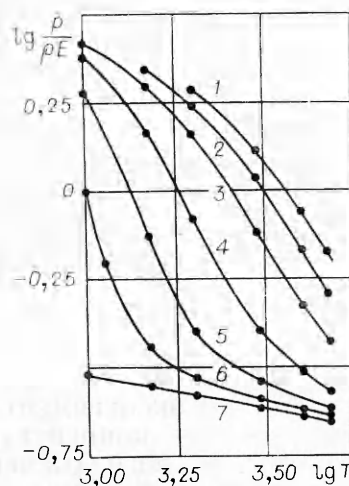


Рис. 6. Зависимость давления от температуры для различных значений плотности энергии.

ρE , Дж/м³: 1 — $8 \cdot 10^9$, 2 — $6 \cdot 10^9$; 3 — $4 \cdot 10^9$, 4 — $2 \cdot 10^9$, 5 — $1 \cdot 10^9$, 6 — $0,5 \cdot 10^9$, 7 — $\rho E \rightarrow 0$ (идеальный газ).

T_0 . Затем по формулам (6), (8) или (14) находится зависимость температуры от плотности и по формулам (9)—(13) — зависимости давления и энергии от плотности продуктов при изэнтропическом расширении. Затруднения чисто вычислительного характера связаны с видом функции $\varphi(\tau)$, поэтому кроме кусочной аппроксимации (8) можно воспользоваться также следующим приближением этой функции: $\varphi(\tau) = 1 + 5,25 \tau^{1,37}$ ($0 \leq \tau \leq 1$), выполняющимся, как это следует из рис. 3, с ошибкой, не превышающей 6%. При этом формулы (10), (11) имеют вид

$$p = RT\rho/\mu + 0,366 RT^{0,589}(\rho/\mu)^{2,37} + p_x,$$

$$\mu E = aT^\alpha + 0,11 RT^{0,589}(\rho/\mu)^{1,37} + \mu E_x.$$

Рассмотрим некоторые результаты анализа уравнений (9)—(13). При изэнтропическом расширении из начального состояния, удовлетворяющего условиям $T_0 \geq 1500$ К, $\rho_0/\mu \leq 56$ кмоль/м³, «холодная» составляющая энергии μE_x не превышает 40% полной внутренней энергии. Кроме того, слагаемые $0,3 RT(\varphi - 1)$ и μE_x при $\rho_0/\mu \leq 56$ кмоль/м³ имеют разные знаки и в значительной мере компенсируют друг друга. В итоге полная внутренняя энергия определяется в основном энергией идеального газа μE^* . На рис. 4 приведены зависимости $\mu E/aT^\alpha = f(\rho/\mu)$ для

разных значений температуры при $\alpha = 1,205$ и $a = 6,38 \cdot 10^3$. Видно, что при $T_0 \geq 1500$ К и $\rho/\mu \leq 40$ кмоль/м³ полная энергия отличается от энергии смеси идеальных газов не более чем на 10%.

Зависимость полной молярной энергии μE от температуры (рис. 5) во всем, представляющем практический интерес, интервале изменения молярной плотности, описывается степенной функцией ($\alpha = 1,205$, $a = 6,55 \cdot 10^3$).

При равной начальной концентрации энергии начальное давление ниже у источника взрыва с более высокой начальной температурой, т. е. эффективный показатель адиабаты, определяемый тождеством $\gamma_{эфф} = 1 + p\nu/E$, уменьшается с повышением температуры продуктов. На рис. 6 представлены зависимости $p/\rho E = f(T)$ для разных значений концентрации энергии. При равной начальной энергии ($mE_0 = \text{const}$, m — масса ВВ) и равной концентрации энергии повышение начальной температуры вызывает снижение начального давления и уменьшает работу взрыва на ранних стадиях расширения. Соответственно доля энергии, передаваемая среде, на поздних стадиях расширения увеличивается.

Поступила в редакцию 19/II 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статическая физика. М.: Наука, 1964.
2. Н. М. Кузнецов, К. К. Шведов. ФГВ, 1966, 2, 4, 85.
3. Д. Кэй, Т. Лэби. Справочник физика экспериментатора. М.: ИЛ, 1949.
4. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория взрывчатых веществ. М.: ГНТИ, 1960.
5. Ф. А. Баум, К. П. Станюкович, Б. И. Шехтер. Физика взрыва. М.: Физматгиз, 1959.

УДК 614.841.12

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ ВИДА УГЛЕВОДОРОД — БРОМИСТЫЙ ЭТИЛ — ВОЗДУХ

Н. А. Терешина, А. В. Иванов, Ю. Н. Шебеко
(Балашиха)

Бромистый этил — вещество, предельное по горючести. Небольшие изменения начальных параметров (увеличение размера реакционного сосуда, повышение начальной температуры, концентрации кислорода в воздухе) приводят к появлению области воспламенения паров этого вещества в воздухе [1]. Аналогичным образом ведет себя и хлористый метилен.

В работе [1] показано, что бромистый этил и хлористый метилен не горят в воздухе в трубе диаметром 5 см и длиной 1,5 м. В то же время известно, что небольшие добавки (~0,5%) паров спиртов (метилового, этилового, бутилового) к стехиометрической смеси хлористого метилена с воздухом приводят к появлению области воспламенения [2]. При этом пары спиртов в столь малых концентрациях в воздухе самостоятельно не горят [3].

В промышленных образцах бромистого этила могут присутствовать органические горючие примеси, которые, как и в случае хлористого метилена, возможно, будут промотировать горение паров вещества. В связи с этим в настоящей работе проведено экспериментальное определение концентрационных пределов распространения пламени в тройных смесях углеводород — бромистый этил — воздух, в которых активным горючим компонентом являлись пропан, *n*-бутан и изобутан.

Определение пределов воспламенения проводилось в трубе диаметром 5 см и длиной 1,5 м при распространении пламени от нижнего открытого конца трубы вверх. Методика эксперимента подробно изложена в работе [1]. В опытах использовалось вещество высокой степени чистоты.

Экспериментальные результаты приведены на рисунке. Нижние ветви кривых зависимости концентрации горючего (R) в предельных смесях от концентрации бромистого этила (r) отличны от кривых флегматизации, когда разбавитель негорючее вещество (см., например, [1, 4, 5]). Вблизи точки флегматизации происходит падение концентрации горючего с увеличением концентрации бромистого этила, что свя-