

КРИТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР И ПУЛЬСАЦИИ ДЕТОНАЦИИ РАСТВОРОВ ДИНИТРОТОЛУОЛА В НИТРОГЛИКОЛЕ

Г. Д. Козак, В. М. Райкова, Н. В. Ращупкина

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047 Москва

Проведены измерения критического диаметра детонации нитрогликоля и растворов динитротолуола в нитрогликоле в бумажной оболочке. Определена частота пульсаций при детонации. Результаты экспериментов в стеклянной и бумажной оболочках одинаковы. Частота пульсаций не зависит от концентрации раствора и составляет ≈ 7 МГц. Проведено сравнение детонационных параметров изученных растворов с параметрами систем, детонирующих в низкочастотном (≈ 2 МГц) спиновом режиме. При содержании динитротолуола в растворе $\leq 15\%$ критический диаметр детонации постоянен и равен его значению для нитрогликоля, а с увеличением концентрации динитротолуола критический диаметр детонации возрастает. Результаты экспериментов хорошо согласуются с теорией.

Критические условия распространения детонации нитрогликоля (НГЛ) и растворов на его основе подробно изучались в работе [1]. Впоследствии эти результаты проверены, дополнены и проанализированы в работах [2–4]. С использованием экспериментальных данных, полученных при исследовании критического диаметра детонации (d_f) растворов на основе НГЛ, впервые была построена зависимость d_f от температуры взрыва [3], которая стала важной частью комплексного метода оценки взрывоопасности жидких взрывчатых систем [5, 6]. При исследовании детонации растворов на основе азотной кислоты в [7, 8] в качестве одного из горючих применялся НГЛ, кислородный баланс которого равен нулю. Критический диаметр детонации системы НГЛ– HNO_3 при содержании азотной кислоты менее 25% был равен критическому диаметру детонации чистого НГЛ ($d_f = 2$ мм). Во всех перечисленных работах опыты проводили в стеклянной оболочке, которая, как справедливо полагали, не влияет на значение d_f , однако препятствует регистрации пульсаций детонационного процесса, наблюдающихся вблизи предела его распространения [9]. В связи с этим и с учетом данных работ [10, 11] было проведено исследование детонации НГЛ и растворов в нем динитротолуола (ДНТ) в бумажной оболочке, которая не мешает фиксации пульсаций при детонации.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Нитрогликоль получали нитрацией этиленгликоля серноазотной кислотной смесью состава 50/50 и очищали в соответствии с методами, изложенными в [12]. Для приготовления растворов применяли динитротолуол промышленного изготовления, имевший температуру затвердевания 66 °С.

При комнатной температуре (19 ÷ 20 °С) в НГЛ растворяется до 30% ДНТ, при большем содержании (35 и 40%) полного растворения не происходит. Пикнометрическим методом была определена зависимость плотности растворов ДНТ в НГЛ от состава (рис. 1):

$$\rho = 1,482 - 0,0019C_{\text{ДНТ}} + 1,21 \cdot 10^{-5}(C_{\text{ДНТ}})^2,$$

где ρ — плотность растворов, г/см³, $C_{\text{ДНТ}}$ — массовое содержание ДНТ в растворе, %.

Кажущаяся плотность ДНТ в растворе, рассчитанная по правилу аддитивности удельных объемов при $C_{\text{ДНТ}} = 20 \div 30\%$ и $\rho_{\text{НГЛ}} = 1,484$ г/см³, равна 1,33 г/см³. Это значение близко к плотности расплавленного ДНТ (по данным работы [13] при $T = 71$ °С $\rho_{\text{ДНТ}} = 1,32$ г/см³).

Критический диаметр детонации НГЛ и растворов ДНТ в нем определяли в оболочках, склеенных из кальки толщиной 0,03 мм. Удельная (на единицу площади) масса кальки 0,0042 г/см². У оболочек диаметром $d =$

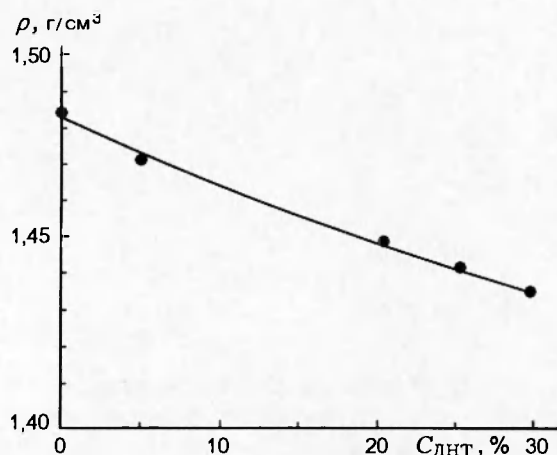


Рис. 1. Плотность растворов ДНТ в НГЛ

3 ÷ 10 мм толщина стенки трубки составляла один слой кальки, а при $d < 2,5$ мм — два слоя. Оболочки готовили, наматывая кальку на металлические шаблоны, для склеивания применяли резиновый клей. Отбирали такие трубки, из которых шаблоны после высыхания клея извлекались с усилием. Диаметры шаблонов измеряли микрометром. Для обеспечения нормального инициирования детонации к трубкам с $d < 6$ мм в верхней части приклеивали воронку с углом при вершине конуса $25 \div 30^\circ$. Нижнее отверстие в трубке закрывалось парафиновой пробкой.

Цилиндрическую часть бумажной трубки аккуратно закрепляли на поверхности латунной пластины-свидетеля с помощью пластилина. Коническая часть трубки, в которую помещался промежуточный детонатор (прессованная шашка из флегматизированного октогена диаметром 5 мм), как правило, не касалась поверхности латунной пластины — длина цилиндрической части трубки, заполненной раствором, была равна длине пластины-свидетеля и при $d \leq 5$ мм составляла не менее десяти диаметров заряда. Во избежание сильной деформации латунной пластины при детонации ее, в свою очередь, закрепляли на массивной стальной плите. Оболочки из кальки прозрачны, что позволяло следить за образованием воздушных пузырьков при заполнении трубок исследуемым раствором и удалять пузырьки с помощью металлической проволоочки, вводимой в канал.

О результате опыта судили по деформации пластины-свидетеля и фотографиям про-

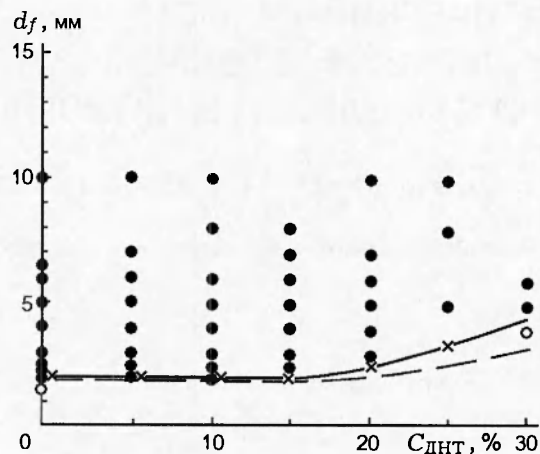


Рис. 2. Зависимость критического диаметра детонации растворов ДНТ в НГЛ от состава раствора: темные точки — детонация, крестики — затухание, светлые точки — отказ, штриховая линия — расчет

цесса распространения детонации, полученным с помощью прибора ЖФР-3. Для получения торцевых фоторегистрограмм применяли трубки из кальки диаметром 10 мм, нижний торец которых приклеивали к тонким стеклянным пластинкам так, как это описано в работах [10, 11].

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Результаты измерения критического диаметра детонации НГЛ и растворов ДНТ в нем в бумажных трубках приведены на рис. 2. Чистый НГЛ детонировал в трубках с $d = 2,1$ мм (три опыта). В двух опытах при $d = 2,0$ мм получено затухание детонации, участок до ее затухания (прогон) составлял $10 \div 13$ мм, т. е. 5–6 диаметров заряда. Затухание детонации происходило и при $d = 1,9$ мм, при этом прогон детонации был меньше — 7,9 мм (около четырех диаметров заряда). В трубках с $d = 1,5$ мм детонация в НГЛ не распространялась. Как следует из рис. 2, растворение в НГЛ до 15% ДНТ не изменяет его критического диаметра детонации, он остается равным 2 мм. Дальнейшее увеличение содержания ДНТ в растворе приводит к росту критического диаметра детонации.

На боковых фоторегистрограммах при детонации в бумажной оболочке НГЛ и растворов ДНТ в НГЛ видны пульсации, которые регистрируются (рис. 3) в виде чередующихся светлых и темных полос, отходящих от линии детонационного фронта, аналогично тому,

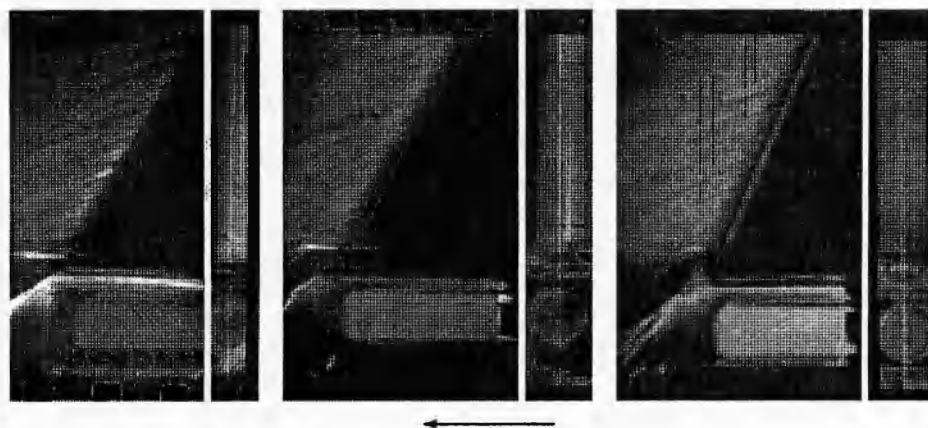


Рис. 3. Боковые и торцевые фоторегистрограммы детонации при диаметре трубки 10 мм: справа налево: НГЛ, раствор 5 % ДНТ в НГЛ, раствор 10 % ДНТ в НГЛ; стрелкой показано направление развертки; справа около каждой фоторегистрограммы статическая фотография заряда

как это было при детонации литых зарядов ТГ и пентолита (см. работу [9]). Четкость регистрации пульсаций возрастает с увеличением концентрации ДНТ в растворе. Волны отсутствия реакции на торцевых фоторегистрограммах, хорошо видные при детонации нитрометана [14] и растворов ДНТ в дине [10], не зафиксированы ни в НГЛ, ни в его растворах с $C_{\text{ДНТ}} = 5 \div 25\%$. Увеличение содержания ДНТ в растворе выше 25% приводило к столь сильному уменьшению свечения детонационного фронта, что получить торцевые фоторегистрограммы, контрастность которых была бы достаточна для печати, не удалось.

Пульсации детонационного фронта регистрировались и на латунных пластинах-свидетелях как тонкие бороздки-углубления в виде ветвей елочки, отходящих от линии соприкос-

новения оболочки заряда с пластиной. Шаги чередования бороздок на пластинах и пульсаций, зафиксированных на фоторегистрограммах, как и в работе [8], в каждом отдельном опыте соответствовали друг другу. Результаты измерения шага пульсаций h приведены на рис. 4, среднее значение h не зависит от состава раствора и равно ≈ 1 мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [4] высокоскоростная детонация НГЛ получена при диаметре стеклянной трубки 2,1 мм и толщине стенки 1,5 мм, а при $d = 1,5$ мм наблюдался низкоскоростной детонационный процесс; в диапазоне $1,5 < d < 2,1$ мм опыты не проводили. По совокупности всех цитированных выше работ критический диаметр детонации НГЛ в стеклянных трубках равен 1,9 мм. В настоящих опытах в бумажных трубках получено практически такое же значение — $d_{f,\text{НГЛ}} = 2,0$ мм.

Применение бумажной оболочки позволило зарегистрировать пульсации детонационного фронта вблизи предела его распространения. При скорости детонации растворов ДНТ в НГЛ ≈ 7 мм/мкс частота пульсаций $f = D/h \approx 7$ МГц, т. е. в 3–3,5 раза выше частоты спиновых пульсаций, наблюдавшихся при детонации литых зарядов ТГ и пентолита [9] и жидких растворов ДНТ в дине [10]. В таблице приведены результаты расчетов скорости (D_J) и теплоты (Q_J) идеальной детонации, критические диаметры и частотные характеристики спино-

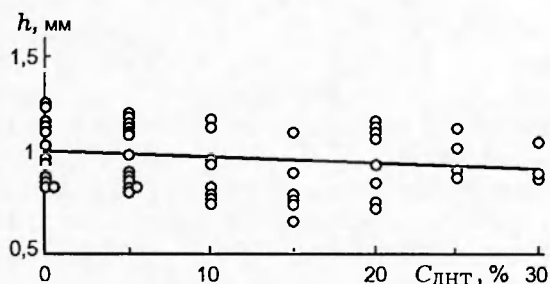


Рис. 4. Шаг пульсаций детонации растворов ДНТ в НГЛ

Критический диаметр, шаг, частота пульсаций и расчетные (по методу [15]) параметры детонации

Система	Экспериментальные данные				Расчетные параметры	
	ρ , г/см ³	d_f , мм	h , мм	f , МГц	D_J , км/с	Q_J , МДж/кг
ТГ-12,5	1,62	8	≈ 3	≈ 1,8	7,37	5,40
ТГ-15	1,62	8	≈ 3	≈ 1,8	7,41	5,42
ТТ-13	1,61	8	3-4	≈ 2	7,28	5,40
Порох НБ	• 1,56	≈ 9*	3	2,5	7,40	5,39
Дина/ДНТ 70/30 (расплав)	1,50	12,5	> 10	≈ 1	7,29	5,40
Дина (расплав)	1,50	4,5	< 1	> 7,5	7,59	5,76
НГЛ	1,48	2,0	1	≈ 7	7,41	6,69
НГЛ/ДНТ 90/10	1,47	2	1	≈ 7		6,55
НГЛ/ДНТ 80/20	1,45	2,5	1	≈ 7	7,33	6,06
НГЛ/ДНТ 70/30	1,44	4,5	1	≈ 7	7,16	5,87

Примечание. * При $T = 60$ °С.

вой детонации литых зарядов тротил — гексоген (ТГ-12,5 и ТГ-15) и тротил — тэн (13% тэна — ТТ-13), пороха НБ [8], расплавов дины [16] и смеси дина/ДНТ 70/30 [10], которые сравниваются с данными, полученными в настоящей работе. Обращает на себя внимание тот факт, что системы ТГ, ТТ, порох НБ и дина/ДНТ, детонирующие в режиме с низкочастотными пульсациями ($f = 2 \div 2,5$ МГц), имеют расчетную скорость детонации $7,3 \div 7,4$ км/с и практически одинаковую теплоту взрыва — 5,4 МДж/кг. Скорость детонации и теплота взрыва расплавленной дины существенно превышают указанные значения, и низкочастотные пульсации при исследовании ее детонации не наблюдались.

Расчетная теплота взрыва всех изученных в настоящей работе систем выше 5,4 МДж/кг, и, несмотря на то, что $D_J = 7,3 \div 7,4$ км/с при $C_{ДНТ} \leq 20\%$, низкочастотный спиновый режим не реализуется. Таким образом, растворы ДНТ в НГЛ по своим расчетным детонационным характеристикам не попадают в область, в которой наблюдаются низкочастотные спиновые пульсации.

Расчетная скорость детонации изученных растворов сохраняет постоянное значение при $C_{ДНТ} \leq 15\%$ (рис. 5,а). В работе [8] было по-

казано, что для взрывчатых растворов, представляющих собой смеси горючего и окислителя, максимум значения D_J смещен в сторону составов с отрицательным кислородным балансом. Для растворов ДНТ в НГЛ, который, как отмечалось выше, имеет нулевой кислородный баланс, кривая $D_J(C_{ДНТ})$ также проходит через максимум, если при расчете плотности раствора брать значение плотности кристаллического ДНТ 1,52 г/см³ (расчетная плотность растворов при этом получается несколько больше, чем плотность НГЛ). На самом деле, как показывают результаты опытов (см. рис. 1), плотность растворов уменьшается по мере увеличения содержания ДНТ, и максимум на зависимости $D_J(C_{ДНТ})$ сглаживается, на кривой появляется плато: при $C_{ДНТ} \leq 15\%$ $D_J = (7,41 \pm 0,03)$ км/с (см. рис. 5,а). Далее по мере роста концентрации ДНТ значение D_J уменьшается.

Зависимости расчетного давления детонации (p_J) и ее скорости от концентрации ДНТ в растворе аналогичны. При $C_{ДНТ} \leq 15\%$ давление детонации остается постоянным — $p_J = (19,8 \pm 0,1)$ ГПа, при $C_{ДНТ} > 15\%$ происходит его падение (рис. 5,б).

Для растворов ДНТ в НГЛ был проведен расчет температуры ударного разогрева с по-

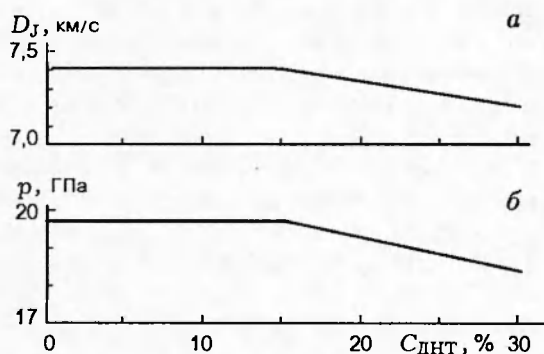


Рис. 5. Зависимости скорости (а) и давления детонации (б) от состава раствора ДНТ в НГЛ

мощью программы SW-Code, алгоритм и описание программы подробно изложены в работах [17, 18].

Результаты расчета показали, что ударные адиабаты нитрогликоля и жидкого динитротолуола в координатах p , T лежат настолько близко друг к другу, что для изученных растворов ($C_{\text{ДНТ}} \leq 30\%$) в интервале $p = 5 \div 15$ ГПа получается общая зависимость:

$$T = 324 + 54,9p + 0,473p^2.$$

Расчет параметров в периферийной зоне реакции на пределе распространения (давления — p_3 , температуры — T_3 и времени реакции — τ_3) проводили в рамках модели [19]. Порядок расчета подробно изложен в работе [20]. При расчете предполагалось, что скорость реакции распада ДНТ в детонационной волне пренебрежимо мала по сравнению со скоростью реакции НГЛ, поэтому использовали кинетические параметры НГЛ, определенные ранее [21] по зависимости критического диаметра детонации от начальной температуры (энергия активации $E = 77,3$ кДж/моль, предэкспонент $B = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$).

Поскольку при $C_{\text{ДНТ}} \leq 15\%$ давление детонации растворов не зависит от концентрации ДНТ в растворе и остается постоянным, параметры в периферийной зоне сохраняют свои значения: $p_3 = 10,1$ ГПа, $T_3 = 893$ К. Соответственно, расчетное значение d_f при $C_{\text{ДНТ}} \leq 15\%$ не зависит от состава раствора. При этом результаты расчета ($d_f = 2$ мм) полностью совпадают с экспериментальными: расчетная линия на рис. 1 совпадает с линией, отражающей результаты опытов.

При $C_{\text{ДНТ}} > 15\%$ параметры детонации раствора уменьшаются и, соответственно,

критический диаметр детонации растет (см. рис. 1). Расхождение между расчетом и опытом при $C_{\text{ДНТ}} = 25 \div 30\%$ в среднем составляет ≈ 1 мм.

Итак, предположение о том, что кинетические параметры распада НГЛ оказывают определяющее влияние на скорость реакции растворов ДНТ в НГЛ в детонационной волне, подтвердилось. Отсутствие зависимости $d_f(C_{\text{ДНТ}})$ при $C_{\text{ДНТ}} \leq 15\%$ связано с постоянством скорости и давления детонации в точке Жуге.

Авторы благодарны Б. Н. Кондрикову за ценные замечания, высказанные при обсуждении статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курбангалина Р. Х. О детонации жидких взрывчатых веществ вблизи предельного диаметра: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1947.
2. Кондриков Б. Н., Райкова В. М. Детонация растворов на основе жидких нитроэфиров // Вопросы теории взрывчатых веществ: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: МХТИ, 1974. Вып. 83. С. 147–153.
3. Кондриков Б. Н., Райкова В. М. Пределы детонации взрывчатых растворов // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 1. С. 55–61.
4. Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Старшинов А. В. Критический диаметр детонации нитроэфиров // Химическая физика конденсированных взрывчатых систем: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: МХТИ, 1979. Вып. 104. С. 87–91.
5. Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Райкова В. М. и др. О взрывоопасности некоторых жидких нитросоединений // Хим. пром-сть, 1990. № 5. С. 26–29.
6. Козак Г. Д., Райкова В. М. Оценка взрывоопасности реакционных масс стадии нитрования п-ацетолуида // Хим. пром-сть. 1997. № 10. С. 15.
7. Райкова В. М. Детонация смесей на основе азотной кислоты // Вопросы теории конденсированных систем: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: МХТИ, 1980. Вып. 112. С. 97–101.
8. Райкова В. М., Кондриков Б. Н., Козак Г. Д. Экспериментальное изучение детонации растворов на основе азотной кислоты // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 1. С. 84–92.
9. Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Обломский В. Б. Спиновая детонация в твердых

- веществах // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 4. С. 86.
10. Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Обломский В. Б. Спиновая волна и затухание детонации жидких ВВ // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 2. С. 93–98.
 11. Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Елисеенков М. Ю., Жук Ю. С. О влиянии вязкости на устойчивость детонации диэтиленгликольдинитрата // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 1. С. 111–114.
 12. Орлова Е. Ю., Шутов Г. М., Збарский В. Л., Жилин В. Ф. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
 13. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1973.
 14. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К. Детонационные волны в конденсированных средах. М.: Наука, 1970.
 15. Кондриков Б. Н., Сумин А. И. Уравнение состояния газов при высоком давлении // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, N 1. С. 114–122.
 16. Козак Г. Д., Елисеенков М. Ю. О влиянии спиновых явлений на критический диаметр детонации жидких ВВ // Взрывчатые материалы и пиротехника. ЦНИИНТИ КПК, 1994. Вып. 9–10. С. 3–5.
 17. 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.
 18. Халак А. Расчет параметров конденсированных веществ в ударных и детонационных волнах: Дис. магистра. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1998.
 19. Дремин А. Н., Трофимов В. С. Расчет критических диаметров детонации жидких веществ // ПМТФ. 1964. № 1. С. 126–131.
 20. Гамезо В. Н. Кинетика тепловыделения в реакционной зоне детонационной волны: Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1992.
 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.

Поступила в редакцию 6/ХІ 1998 г.