

В. В. Головки, А. К. Копейка, Е. А. Никитина, А. В. Флорко

Институт горения и нетрадиционных технологий
Одесского национального университета им. И. И. Мечникова

ГОРЕНИЕ КАПЛИ АЗИДОЭТАНОЛА

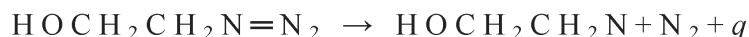
Досліджувався вплив тиску, температури, окисного потенціалу газового середовища, швидкості потоку на процес горіння каплі азидоетанола (АЕ). Показано, що горіння великих капель АЕ відбувається у режимі ламінарного розповсюдження хвилі розкладу по парам монопалива. Наявність вторинного полум'я (полум'я окислювання) кругом каплі є таким фактором, що прискорює процес горіння АЕ. Виявлено, що невеликі домішки АЕ до бензилового спирту суттєво підвищують швидкість горіння каплі модифікованого палива.

Исследовалось влияние давления, температуры, окислительного потенциала газовой среды, скорости потока на процесс горения капли азидоэтанола (АЭ). Показано, что горение крупных капель АЭ протекает в режиме ламинарного распространения волны разложения по парам монотоплива. Существование вторичного пламени (пламени окисления) вокруг капли является фактором, ускоряющим процесс горения АЭ. Обнаружено, что небольшие добавки АЭ к бензиловому спирту повышают скорость горения капли модифицированного горючего.

The influence of pressure, temperature, oxidation potential of gas environment, flow velocity on combustion process of ethanol azide drop was study. It was shown, that the combustion of large ethanol azide drops occurs in a laminar propagation regime of wave of decomposition via vapour of a monopropellant. The existence of a secondary flame (flame of an oxidizing) around of a drop, is the factor accelerating process of ethanol azide combustion. It was found, that the small addition of ethanol azide to benzalcohol increase of burning rate of a drop modified fuel.

Введение. Существующие химические методы позволяют синтезировать новые типы горючих и взрывчатых веществ, процесс горения которых определяется кинетикой экзотермического разложения, а не реакциями окисления. Особое место среди них занимают низкоэнтальпийные органические азиды – производные азотисто-водородной кислоты. Потенциал органических азидов, прежде всего, связан со значительным газовыделением и высокой скоростью генерации тепла при горении. Все известные органические азиды горят со скоростями, значительно превышающими скорость горения наиболее быстрогорящего нитроэфира – нитроглицерина, несмотря на то, что теплообразование при их разложении в два и более раза меньше, чем у нитроэфиров. Эти качества делают весьма перспективным практическое применение органических азидов как присадок к моторным и ракетным топливам.

Одним из относительно медленно горящих, а потому наиболее удобным для исследования представителем семейства органических азидов является азидоэтанол ($C_2H_5ON_3$). В работах [1-3] были исследованы предельные условия и горение азидоэтанола (АЭ) в тонких трубках различного диаметра. Показано, что горение распространяется за счет тепла выделяющегося в реакции термического разложения азидной группы:



с константой скорости реакции $k = 8 \cdot 10^{13} \exp(-37800/RT) \text{ c}^{-1}$. Полученные в этих работах результаты имеют значение, прежде всего, для развития теории горения. Однако для практических приложений наибольший интерес представляет горение капель АЭ, которое до последнего времени, за исключением работы [4], не изучалось.

Изучение горения капли АЭ, как и любого другого вещества, требует проведения целого комплекса экспериментальных исследований, цель которых –

выяснить, степень влияния таких внешних параметров, как давление, температура, окислительный потенциал среды на величину скорости и характер горения капли. Поскольку в камерах сгорания двигателей капли движутся, немаловажным является вопрос о воздействии на процесс горения капли горючего вынужденной конвекции, в частности, величины скорости обдувающего каплю потока. Исследовалась также принципиальная возможность интенсификации горения углеводородного топлива добавками АЭ.

1. Эксперимент. Экспериментальные исследования проводились с каплями АЭ диаметром 1÷3 мм. Горение капли в неподвижной среде воздуха или азота осуществлялось в герметичной камере со смотровыми окнами, что позволяло выяснить влияние величины внешнего давления на скорость горения капли. Капля АЭ помещалась на тонком нихромовом подвесе и поджигалась искровым разрядом от катушки Румфорда. Процесс горения регистрировался кинокамерой, снабженной телескопической приставкой (скорость съемки – 100 кад/с). Расположенный за каплей источник света давал возможность определить величину ее диаметра теньевым методом. Диаметр рассчитывался как среднее геометрическое двух характерных размеров изображения капли. Это позволяло получать информацию об изменении величины поверхности капли в процессе стационарного горения.

Для определения температуры пламени применялся метод обращения спектральных линий натрия, присутствующего в АЭ как примесь. В экспериментах исследовался также и спектр излучения пламени в диапазоне длин волн 2÷7 мкм с помощью сканирующего спектрального прибора, изготовленного на базе ИКС 12.

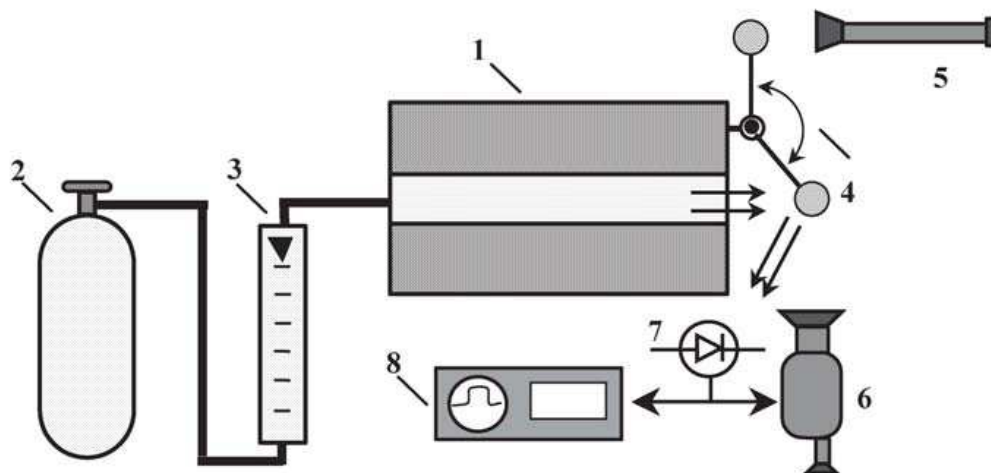


Рис.1. Схема установки

Исследования горения капли АЭ в потоке нагретого воздуха проводились на установке, схема которой представлена на рис.1. Главные конструктивные элементы этой установки - печь с электрическим нагревательным элементом и система регистрации основных характеристик и параметров процесса воспламенения и горения капли. Поток воздуха подавался в печь (1) из баллона (2). Объемный расход воздуха Q контролировался реометром (3). Усредненная по сечению скорость обдувающего каплю потока воздуха рассчитывалась как $v = 4Q/\pi D^2$, где D – диаметр выходного отверстия печи. Величина температуры потока нагретого воздуха T_∞ измерялась с помощью хромель-алюмелиевой термопары. Капля (4) подвешивалась на подвижном подвесе, позволяющем вводить ее в поток нагретого воздуха. Начальный диаметр капли d_0 предварительно фиксировался с помощью зрительной трубы (5) с точностью 0,1 мм. Момент ввода капли в поток нагретого воздуха синхронизировался с включением кинокамеры (6) и фотометрического датчика (7), сигнал которого подавался на запоминающий осциллограф (8). Такая

схема позволила надежно определить не только время горения капли АЭ, но и получить информацию об изменении поверхности капли как в процессе горения, так и в предвоспламенительный период.

2. Влияние внешнего давления на температуру и скорость горения капли АЭ.

При горении капли в воздухе в различных диапазонах давления качественная картина горения отличалась. Так, в интервале давления $p = 25 \div 180$ гПа капля газифицировалась практически без видимого пламени с образованием дыма белого цвета с характерным запахом, и лишь при $p = 200$ гПа, в непосредственной близости от поверхности капли, наблюдалось слабое свечение голубого цвета – пламя разложения. Дальнейшее повышение давления приводило к тому, что вокруг капли появлялась еще одна симметричная зона горения, пространственно удаленная от поверхности капли, с излучением желтого цвета (рис. 2). Измерения температуры в этой зоне T_b при различных давлениях p (таблица 1) показали довольно слабую зависимость $T_b(p)$, характерную для диффузионного пламени.

Таблица 1

p , гПа	T_b , К
300	1400
400	1400
500	1490
700	1510
1010	1530

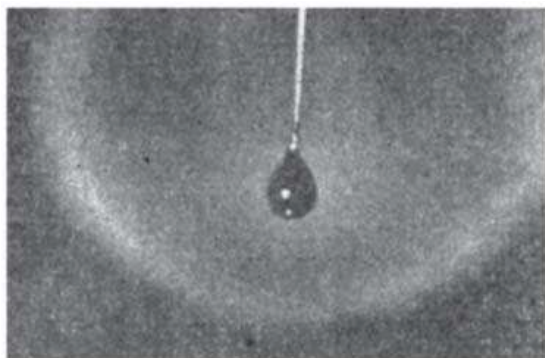


Рис.2. Снимок горящей капли АЭ в воздухе

Если учесть, что в спектре излучения пламени АЭ наблюдалась интенсивная полоса CO_2 , то, очевидно, видимая зона горения представляет собой вторичное пламя – пламя окисления, связанное с догоранием продуктов разложения АЭ за счет кислорода воздуха. При горении капли АЭ в атмосфере азота пламя окисления не наблюдалось, и капля газифицировалась в результате реакции термического разложения паров АЭ.

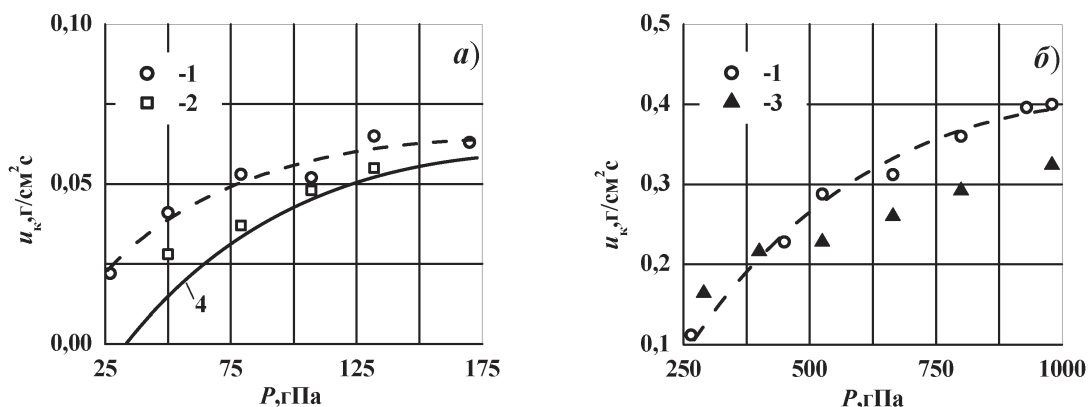


Рис. 3. Зависимость скорости горения АЭ от внешнего давления. 1 – горение капли в воздухе, 2 – горение АЭ в трубке, 3 – горение капли в азоте, 4 – расчет u_c по формуле (2), пунктир аппроксимация данных опытов $u_k(p)$ по горению капли АЭ в воздухе

Эксперименты по влиянию внешнего давления p на скорость горения u_k проводились с каплями одинакового размера ($r_0 = 0,1$ см). Как показали результаты экспериментов, можно выделить два диапазона давлений, в пределах которых значения u_k существенно отличались. В области $p = 25 \div 180$ гПа, когда не образовывалось вторичное пламя, $u_k \sim p^{0,5}$, причем $u_k \leq 7 \cdot 10^{-2}$ г/см² · с (рис. 3а). При $p > 200$ гПа возникало вторичное пламя, скорость горения возрастала, достигая значений $40 \cdot 10^{-2}$ г/см² · с при атмосферном давлении (рис. 3б).

3. Влияние размера капель на характер горения АЭ. Анализ кинограмм процесса горения капель показал, что во всем исследованном диапазоне давлений поверхность капли линейно уменьшалась со временем. Поэтому скорость процесса можно характеризовать константой горения $K = dS/dt$. Однако и в воздухе, и в азоте при атмосферном давлении величина K менялась с ростом начального диаметра капли d_0 по линейному закону (рис. 4). Тогда, принимая во внимание очевидную связь между константой горения и массовой скоростью горения $K = 2\dot{m}/\rho_k r_0$, можно показать, что $\dot{m} \sim r_0^2$. Здесь ρ_k и r_0 – плотность и начальный радиус капли АЭ. Такое поведение K свидетельствует о преимущественном влиянии на процесс горения термического разложения молекул АЭ. Отметим, что для углеводородных горючих, горящих в диффузионном режиме, константа горения K практически не зависит от r_0 и более чем на порядок меньше [5].

Проведем анализ полученных экспериментальных данных на основе их сравнения с результатами расчета по модели горения капли монотоплива [6, 7]. Согласно [6], реакция разложения паров монотоплива протекает на некоторой сферической поверхности, расположенной там, где скорость течения паров равна скорости ламинарного распространения фронта разложения. Массовая скорость горения капли при этом определяется выражением:

$$\frac{\dot{m}}{4\pi r_0 \frac{\lambda}{c_p} \ln \left[1 + \frac{c_p}{L} (T_p - T_0) \right]} = \frac{1}{2} \left[2 + \Gamma + (\Gamma^2 + 4\Gamma)^{1/2} \right], \quad (1)$$

где λ и c_p – теплопроводность и теплоемкость паров; L – удельная теплота испарения; T_p – температура в зоне разложения; T_0 – температура капли. Безразмерный параметр Γ , зависящий от скорости ламинарного пламени $u_c = \rho_c v_c$, имеет вид:

$$\Gamma = u_c \cdot r_0 / \left(\lambda / c_p \ln \left[1 + c_p / L \cdot (T_p - T_0) \right] \right).$$

Применительно к горению капли АЭ, под u_c следует понимать скорость распространения фронта волны разложения, которая может быть вычислена по уравнению Зельдовича – Франк-Каменецкого:

$$u_c = \frac{RT_0^2}{E} \sqrt{\frac{2\lambda}{c_p T_p + L} \cdot \frac{(n+1)}{(T_p - T_0)} \frac{\mu p}{RT_p} k_0 \exp(-E/RT_p)}. \quad (2)$$

Совместное рассмотрение выражений (1) и (2) позволяет оценить размер капель АЭ, горение которых может протекать в режиме ламинарного пламени. Для горения капли АЭ при давлении $p = 1$ атм полагалось, что $T_p = 1173$ К, $k = 8 \cdot 10^{13} \exp(-37800/RT_p) \text{ с}^{-1}$, $L = 131$ кал/г, $\mu = 87,1$ г/моль, $c_p = 0,47$ кал/г · К, $\lambda = 3,6 \cdot 10^{-4}$ кал/(см · с · К), $n = 1$ [2]. Расчет показывает, что для капель размером $r_0 \geq 0,05$ см правая часть выражения (1) ведет себя как Γ . В этом случае $\dot{m} \sim r_0^2$, что

и наблюдалось в экспериментах при атмосферном давлении. Вместе с тем, в процессе горения капли возможен переход от режима ламинарного распространения пламени к режиму диффузионного горения капли АЭ, когда $\dot{m} \sim r_0$. Для капель АЭ такой переход следует ожидать при $r_0 \sim 10^{-3}$ см.

Использование выражений (1) и (2) позволяет также провести расчет зависимости $K = f(d_0)$, результаты которого приведены на рис. 4. Хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о том, что относительно крупные капли АЭ действительно сгорают в режиме ламинарного пламени, когда процесс испарения не влияет на скорость горения.

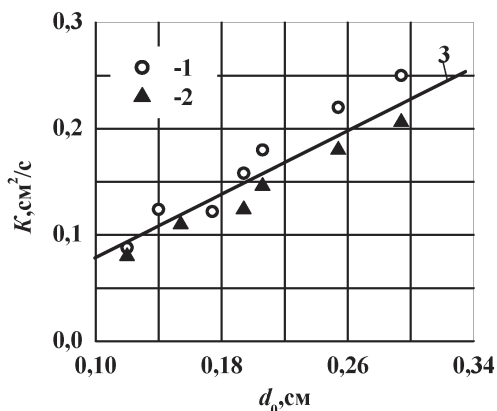


Рис. 4. Зависимость константы горения от начального диаметра капли АЭ. 1 – горение капли в воздухе, 2 – горение капли в азоте, 3 – расчет

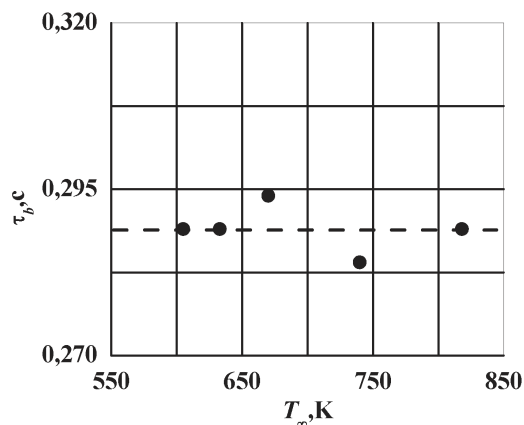


Рис. 5. Зависимость времени горения капли АЭ с начальным диаметром $d_0=0,18$ см от температуры потока воздуха

Пространственное положение зоны разложения r_c/r_0 можно определить из закона сохранения полной массы вещества $\dot{m} = 4\pi r^2 \rho v$:

$$\left(\frac{r_c}{r_0}\right)^2 = \frac{\dot{m}}{4\pi r_0^2 \rho_c v_c} \quad \text{или} \quad u_k = \left(\frac{r_c}{r_0}\right)^2 u_c. \quad (3)$$

Откуда следует, что сферическая симметрия при горении капли приводит к тому, что u_k должна быть несколько выше u_c (см. рис. 3). Значения T_p , использовавшиеся при расчете u_c , получены в экспериментах по горению АЭ в трубках [2]. Из рис. 3 видно, что $u_k > u_c$ в случае горения капель АЭ и практически совпадает с u_c при горении АЭ в трубках. Как показал расчет [4], разложение паров АЭ происходит непосредственно вблизи поверхности капли на расстояниях порядка долей миллиметра, что и обуславливает высокие скорости горения.

4. Влияние окислительного потенциала среды. Как видно из рис. 3 и 4, скорость горения капли АЭ в воздухе оказалась выше, чем в азоте. Такой результат можно объяснить влиянием на процесс горения вторичного пламени. Действительно, образование вторичного пламени с достаточно высокой температурой 1400 ÷ 1530 К должно повышать температуру зоны разложения. А это, в свою очередь, приведет к увеличению отношения скорости распространения фронта разложения к скорости испарения, так как первая пропорциональна $\exp(-E/RT_p)$, а вторая – $\ln[1 + c_p/L \cdot (T_p - T_0)]$. Поэтому зона разложения приближается к поверхности капли, обуславливая увеличение скорости горения.

5. Горение капли АЭ в потоке воздуха. Влияние температуры и вынужденной конвекции на скорость горения капли АЭ исследовалось в потоке нагретого воздуха. На рис. 5 представлена зависимость времени горения капли τ_b от температуры потока. Величина скорости обдувающего каплю потока устанавливалась порядка скорости естественной конвекции при горении, чтобы свести к минимуму воздействие потока на пламя окисления. Как видно, время горения капли практически не зависит от температуры потока. Столь неожиданный результат, по-видимому, связан с экранировкой капли вторичным пламенем, имеющим температуру выше, чем температура газового потока.

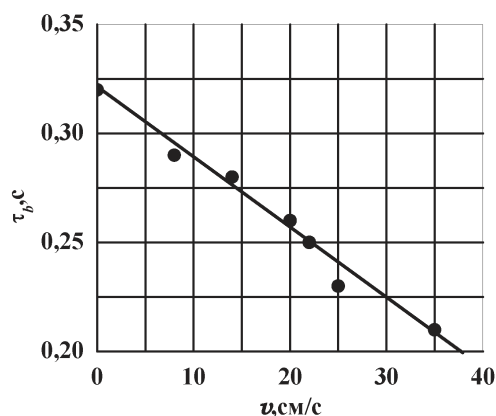


Рис. 6. Зависимость времени горения капли АЭ с начальным диаметром $d_0=0,28\text{см}$ от скорости воздушного потока u $T_\infty=293\text{К}$

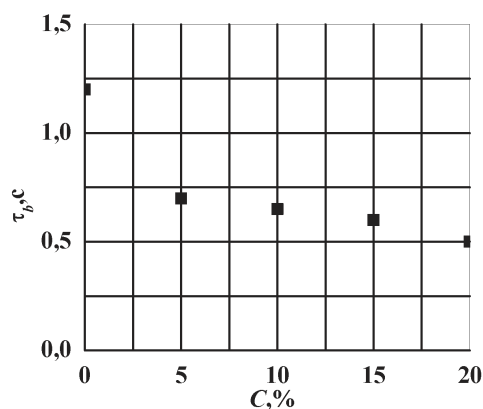


Рис. 7. Зависимость времени горения капли модифицированного топлива ($d_0=0,28\text{см}$) от концентрации АЭ

При увеличении скорости потока время горения капли резко уменьшается (рис.6), причем значительно существенней, чем при горении углеводородных топлив [5]. Для анализа полученных результатов и выяснения роли вынужденной конвекции воспользуемся выводами из теоретической модели горения капли монотоплива в потоке [8]. Как следует из [8], режим горения капли определяется соотношением между критериями Дамкёлера (Di) и Пекле (Pe). Оценим величины этих критериев для условий эксперимента. Критерий (Di) характеризует отношение характерных времен диффузии и химической реакции $Di = k(T) \cdot r_0^2 / D$, где $D = 0,014 \text{ см}^2/\text{с}$ – коэффициент диффузии паров АЭ, $k(T)$ – константа скорости химической реакции разложения АЭ. Так, для капли АЭ с $r_0 = 0,1 \text{ см}$ значение $Di \approx 45000$. Максимальное значение критерия Pe в условиях опытов не превышало 15, т. е. $Di^{1/2} > Pe$. А это означает, что большая скорость химической реакции разложения паров АЭ вызывает тесное сближение зоны разложения с поверхностью капли, и вынужденная конвекция не должна сказываться на скорости горения капли. Однако результаты экспериментов свидетельствуют об обратном. Такое противоречие связано с тем, что в [8] не учитывалось пламя окисления и рассматривалось горение капли только с пламенем разложения. Как видим, образование вторичного пламени – пламени окисления, оказывает существенное влияние на скорость горения капли в условиях вынужденной конвекции. Это влияние можно объяснить силовым воздействием газового потока на вторичное пламя, в результате которого пламя приближается к поверхности капли, увеличивая температуру зоны разложения, что и приводит к росту скорости горения капли.

6. Интенсификация горения углеводородного топлива добавками АЭ. Решение этой задачи представляет большой практический интерес с точки зрения организации наиболее эффективного сгорания моторных и ракетных топлив в

различных энергосиловых установках. Существующие методы интенсификации внутрикамерных процессов, в основном, базируются на усовершенствовании конструкций распылительных устройств. Еще одним предлагаемым методом может послужить модификация топлив присадками органических азидов, обладающих высокой газоотдачей при экзотермическом разложении и способных вызвать вторичное диспергирование капель основного топлива. Это, в свою очередь, значительно увеличит общую скорость газификации распыленной топливной смеси, а следовательно, и мощность двигателя.

Для оценки эффективности данного метода исследовалось горение капель бензилового спирта с АЭ в качестве присадки в воздушном потоке при температуре $T_{\infty} = 970$ К. На рис.7 представлены результаты эксперимента по определению времени горения капли модифицированного топлива при различном содержании присадки АЭ. Видно, что уже небольшие добавки АЭ приводят к резкому сокращению времени горения капли. Такой эффект может быть вызван несколькими причинами. Во-первых, разогревом капли за счет экзотермической реакции разложения АЭ в конденсированной фазе, что повышает скорость испарения бензилового спирта. Во-вторых, вторичным диспергированием основного топлива в результате выделения азота при разложении АЭ – микровзрыв капель. В-третьих, образованием активных радикалов нитрена при разложении АЭ, которые увеличивают химическую реакционную способность топлива.

Заключение. Таким образом, горение крупных капель АЭ протекает в режиме ламинарного распространения волны разложения и лимитируется кинетикой разложения азидной группы. Сферическая геометрия процесса приводит к увеличению скорости горения капли по сравнению с горением АЭ в тонких трубках. Образование вторичного пламени – пламени окисления, существенно повышает скорость горения при вынужденном конвективном движении газа относительно капли. Вместе с тем, температура газового потока не оказывает влияния на скорость горения капли вследствие экранирования капли высокотемпературным пламенем окисления. Небольшие добавки АЭ к углеводородному горючему повышают скорость горения последнего, что делает перспективным их практическое применение в качестве присадок к моторным и ракетным топливам.

1. Исаев Б. М., Канахин С. П., Кожух М. С. и др. Исследование процесса горения некоторых органических азидов // Химическая физика процессов горения и взрыва. – Черногловка, 1980. – С. 97–101.
2. Канахин С. П., Кожух М. С., Кулагин А. Н., Токарев Н. П. Предельные условия горения β – азидоэтанола // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, № 3. – С. 22–29.
3. Копейка А. К., Головки В. В., Золотко А. Н., Канахин С. П. Предельные условия горения β – азидоэтанола в нетермостатируемых трубках // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32, № 4. – С. 25–31.
4. Головки В. В., Канахин С. П., Флорко А. В., Охрименко Н. А. Горение капли β – азидоэтанола при атмосферном и пониженных давлениях // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, № 5. – С. 61–64.
5. Калинин В. В., Стручаев А. И. и др. Инерционные характеристики пламени капель углеводородов при гистерезисе // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, № 1. – С. 92–97.
6. Spolding D. B. The Theory of the Burning of Mono – propellant Droplets – ARC Tesh. Rept. – 1959. – №20 – 176. – Current Paper №447.
7. Вильямс Ф. А. Теория горения. – М: Изд-во Наука, 1971. – 615 с.
8. Фенделл Ф. Е. Горение капель с разложением в потоке при малых числах Пекле // Ракетная техника и космонавтика. – 1968. – № 10. – С.149–159.