

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ КАПЕЛЬ β -АЗИДОЭТАНОЛА В ВОЗДУХЕ

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

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, 65026 Одесса, Украина, koreika@ukr.net

Исследовалось поведение капли жидкого взрывчатого вещества — β -азидоэтанола — в нагретой воздушной среде. Показано, что процесс воспламенения капли протекает газофазно и лимитируется тепловыделением реакции окисления паров азидоэтанола. По мере удаления от предела воспламенения при повышении температуры среды возрастает роль реакции термического разложения молекул этого вещества. В интервале температур среды $560 \div 620$ К воспламенение капли определяется кинетикой параллельно протекающих реакций — газофазного окисления и термического разложения азидоэтанола.

Ключевые слова: воспламенение, кинетика химической реакции, время задержки воспламенения, энергия активации, взрывчатое вещество, азидоэтанол.

Высокие скорости горения капель β -азидоэтанола (АЭ) обусловлены теплом первичной реакции разложения азидной группы, а не вторичной реакции окисления продуктов разложения [1]. Такая особенность процесса горения азидоэтанола, который относится к классу вторичных жидких взрывчатых веществ, делает его изучение весьма перспективным с точки зрения практического применения. Вместе с тем механизм воспламенения индивидуальных капель АЭ изучен мало, хотя для практических целей именно длительность процессов, предшествующих полному развитию зоны горения, может оказаться наиболее важной характеристикой. В этой связи целью настоящей работы было исследование поведения индивидуальной капли АЭ при внезапном воздействии на нее нагретого воздуха.

Экспериментальные исследования проводились на установке, основным конструктивным элементом которой была подвижная микропечь, закрытая с одного торца (рис. 1). Диаметр нагревательного элемента печи $1 \cdot 10^{-2}$ м, длина $8 \cdot 10^{-2}$ м. Микропечь перемещалась относительно капли АЭ, которая находилась на неподвижном подвесе. В качестве подвеса использовались хромель-алюмелевые термопары с диаметром спая 75, 210 и 300 мкм в зависимости от размера исследуемых капель. Момент времени, в который капля оказывалась в центре микропечи, синхронизировался с включением осциллографа и таймера. Осциллограф, на вход которого подавался сигнал с термопары-подвеса, фиксировал температуру капли. Характерная термограмма процес-

са показана на рис. 2. По полученным термограммам можно было также определить время задержки воспламенения. Одновременно время задержки определялось и по показаниям таймера. Интервал времени для ввода капли в объем микропечи не превышал 0,2 с. Температура воспламенения капли АЭ определялась с помощью второй термопары, жестко закрепленной с закрытого торца микропечи, которая регистрировала температуру среды T_∞ в момент воспламенения капли. Начальный диаметр капель варьировался в диапазоне $d_0 = (1 \div 2,6) \cdot 10^{-3}$ м.

Качественная картина воспламенения капли АЭ в зависимости от температуры среды была различной. В соответствии с этим весь исследованный диапазон температур окружающей среды можно формально разделить на три интервала. В первом интервале ($470 \div 560$ К) воспламенение носило взрывной характер с резким звуковым эффектом и яркой вспышкой,

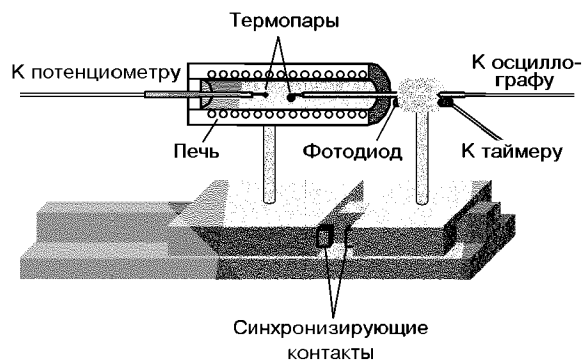


Рис. 1. Схема установки

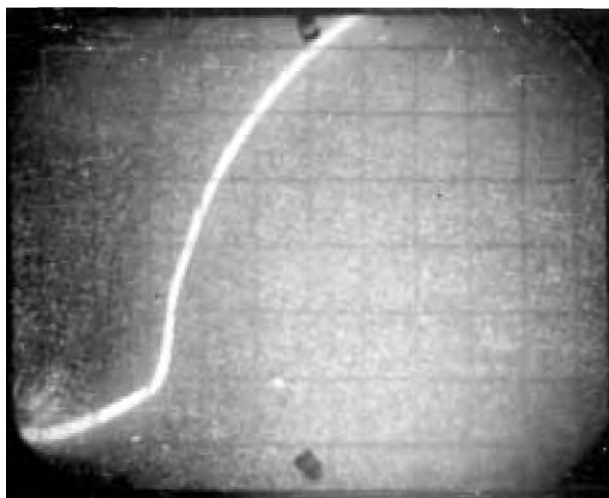


Рис. 2. Характерная термограмма, полученная с помощью термопары-подвеса:

$T_{\infty} = 560 \div 620$ К; чувствительность по вертикали 2 мВ/дел, по горизонтали 0,5 с/дел

подобно тому, как это бывает при срабатывании капсюля. Температура капли T_s в момент взрыва не зависела от ее размера и равнялась 400 К (температура кипения АЭ при атмосферном давлении 433 К). Гравиметрическим методом было установлено, что к моменту взрыва масса капли была меньше начальной на 20 ÷ 30 %.

Во втором интервале температур среды ($T_{\infty} = 560 \div 620$ К) воспламенение капли АЭ было похоже на воспламенение углеводородных горючих и сопровождалось образованием желто-оранжевого пламени. Температура капли в момент воспламенения достигала значения $T_s = 350$ К.

В третьем интервале температур окружающей среды (начиная с 625 К) наблюдалось беспламенное разложение АЭ с образованием продуктов разложения в виде белого дыма, при этом $T_s \leq 320$ К.

Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением температуры среды температура капли в момент срыва теплового равновесия уменьшается и не достигает равновесного значения. Очевидно, в пространстве вблизи поверхности капли возникают условия, при которых срыв теплового равновесия системы становится возможным при концентрациях пара, меньших равновесного значения. Ситуация, аналогичная данной, наблюдалась и при воспламенении капель *n*-гептана [2].

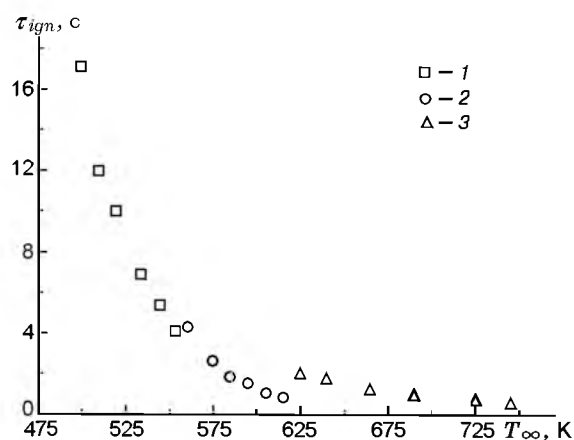


Рис. 3. Зависимость времени задержки воспламенения капли АЭ от температуры среды в интервалах $T_{\infty} = 470 \div 560$ К (1), $560 \div 620$ К (2), $625 \div 750$ К (3)

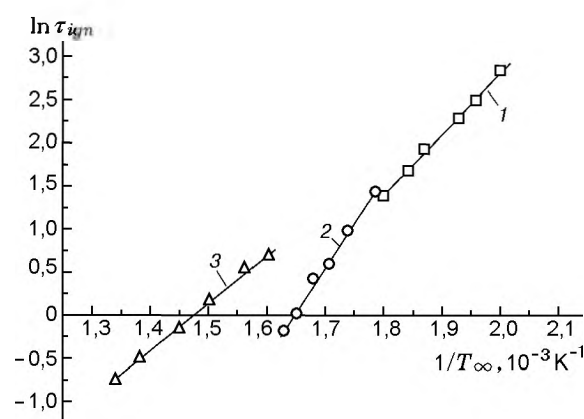


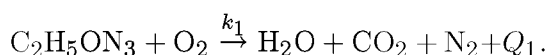
Рис. 4. Зависимость $\ln \tau_{ign}$ от $1/T_{\infty}$ в интервалах $T_{\infty} = 470 \div 560$ К (1), $560 \div 620$ К (2), $625 \div 750$ К (3)

Важную информацию о механизме химического реагирования в каждом из трех описанных выше интервалов температуры можно получить, анализируя зависимость времени задержки воспламенения капли АЭ от температуры среды, представленную на рис. 3. Видно, что время задержки воспламенения τ_{ign} экспоненциально уменьшается с ростом температуры среды T_{∞} во всем исследуемом диапазоне температур, что свидетельствует о преимущественном влиянии на процесс воспламенения кинетического фактора, т. е. $\tau_{ign} \sim \exp(E/RT_{\infty})$. Вместе с тем в интервале $T_{\infty} = 620 \div 625$ К наблюдается разрыв зависимости $\tau_{ign}(T_{\infty})$, указывающий на изменение механиз-

ма химического реагирования, обеспечивающего срыв теплового равновесия при воспламенении капли. Экзотермическими реакциями, которые могут приводить к воспламенению капли АЭ, являются реакции газофазного окисления и термического разложения паров АЭ. Для выяснения того, какая из этих реакций лимитирует процесс воспламенения в каждом из указанных интервалов температуры, целесообразно представить данные рис. 3 в полулогарифмических координатах. Соответствующие зависимости для капли с $d_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ м приведены на рис. 4.

Для первого интервала температур среды ($T_\infty = 470 \div 560$ К, прямая 1) линейный характер зависимости $\tau_{ign}(T_\infty)$ позволил определить энергию активации химической реакции, лимитирующей процесс воспламенения капли. Она оказалась равной $E_1 = (14,5 \pm 0,7)$ ккал/моль. Полученное значение существенно меньше энергии активации реакции термического разложения молекул АЭ, для которой константа скорости реакции составляет $k_2 = 8 \cdot 10^{13} \exp(-37800/RT) \text{ с}^{-1}$ [3].

Можно предположить, что в первом интервале температур среды процесс воспламенения капли лимитируется тепловыделением газофазной реакции окисления паров АЭ кислородом воздуха:



Вблизи предела воспламенения основной вклад в задержку воспламенения вносит время предвзрывного саморазогрева (τ_i) [4]. Поэтому в рамках сделанного предположения для бимолекулярной реакции газофазного окисления можно считать, что

$$\tau_{ign} \approx \tau_i = \frac{\rho c_p}{Q_1} \frac{RT_\infty^2}{E_1} \frac{\exp(E_1/RT_\infty)}{k_{01} C_f C_{ox}},$$

где ρ — плотность капли, c_p — теплоемкость газа при постоянном давлении, R — универсальная газовая постоянная, E_1 , Q_1 — энергия активации и тепловой эффект реакции окисления паров АЭ, k_{01} — предэкспоненциальный множитель, C_f , C_{ox} — концентрации горючего и окислителя соответственно.

Решение обратной задачи с использованием последнего выражения и экспериментальных данных, представленных на рис. 4, дает возможность рассчитать предэкспоненциальный множитель, его значение составило $k_{01} =$

Критические условия
воспламенения капли АЭ

$T_{\infty,cr}$, К	d_0 , 10^{-3} м
530	1,10
518	1,32
510	1,54
493	1,76
485	1,98
480	2,09
470	2,20

Примечание. В таблице приведены средние значения параметров, полученных в сериях по 10 опытов.

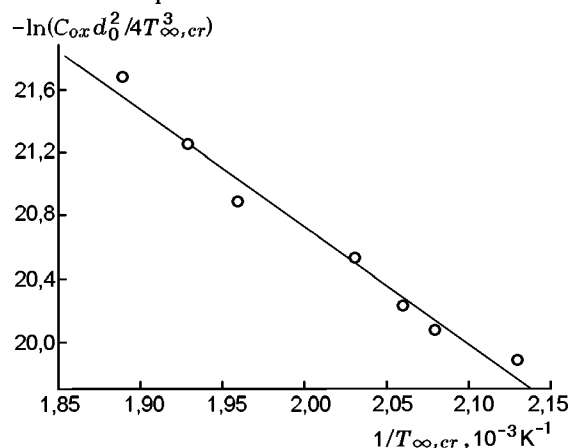


Рис. 5. Результаты эксперимента по критическим условиям воспламенения капли, обработанные по выражению (2)

$1,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Таким образом, окончательное выражение для константы скорости химической реакции газофазного окисления паров АЭ принимает следующий вид:

$$k_1 = 1,7 \cdot 10^{11} \exp(-14500/RT) [\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})]. \quad (1)$$

Для определения энергии активации при газофазном воспламенении каплей АЭ можно воспользоваться и соотношением из [2]:

$$\ln \left[C_{ox} \frac{d_0^2}{4 T_{\infty,cr}^3} \right] = \text{const} + \frac{E}{R} \frac{1}{T_{\infty,cr}}. \quad (2)$$

Здесь $T_{\infty,cr}$ — температура воспламенения капли.

Результаты экспериментов по определению критических условий воспламенения капли АЭ приведены в таблице. Анализ зависимости, полученной с помощью этих данных и соотношения (2), показал (рис. 5), что $E_1 = (14,4 \pm 0,7)$ ккал/моль в интервале температур $T_{\infty,cr} = 470 \div 530$ К. Это значение хорошо согласуется с энергией активации, полученной в экспериментах по определению времени задержки воспламенения. Такое совпадение подтверждает сделанное предположение относительно механизма химического реагирования АЭ, определяющего тепловыделение в первом интервале температур среды.

Используя выражение (1), можно оценить критический параметр воспламенения δ_{cr} [5]:

$$\delta_{cr} = \frac{Q_1 E_1}{\lambda R T_{\infty,cr}^2} \left(\frac{p}{R T_{\infty,cr}} \right)^2 r_0^2 C_S C_{O_2} k_{01} \times \exp \left(-\frac{E_1}{R T_{\infty,cr}} \right),$$

где λ — теплопроводность газа, p — давление, r_0 — начальный радиус капли, C_S — безразмерная равновесная концентрация паров горючего, C_{O_2} — мольная доля кислорода в среде. Расчеты, проведенные для первого интервала температур среды показали, что в указанном диапазоне параметр δ_{cr} изменяется незначительно — от 0,6 до 0,7. Такой результат хорошо согласуется с данными [5].

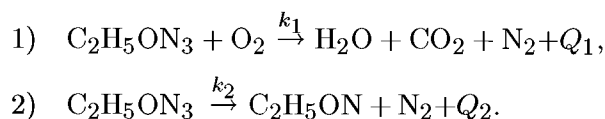
Все это свидетельствует о том, что в первом интервале температур окружающей среды ($T_{\infty} = 470 \div 560$ К) действительно происходит газозафазное воспламенение капли АЭ, которое лимитируется реакцией окисления паров АЭ.

Для второго интервала температур среды ($T_{\infty} = 560 \div 620$ К) полученная из экспериментальных данных рис. 4 (прямая 2) энергия активации оказалась равной $E = (20,0 \pm 0,5)$ ккал/моль. Это значение несколько больше энергии активации газозафазной реакции окисления паров АЭ ($E_1 = 14,5$ ккал/моль), но меньше энергии активации термического разложения молекул АЭ ($E_2 = 37,8$ ккал/моль).

Поскольку воспламенения, имеющего взрывной характер, во втором интервале температур среды не наблюдалось, можно предположить, что в предвоспламенительный период происходит уменьшение концентрации паров АЭ за счет реакции термического разложения и уровень концентрации оказывается недостаточным для взрыва. Действительно,

скорость реакции термического разложения АЭ значительно чувствительнее к изменению температуры, чем скорость реакции окисления паров АЭ. Вместе с тем обе реакции экзотермические, что в конечном счете и обеспечивает воспламенение даже при незначительных концентрациях горючего.

Очевидно, во втором интервале температур среды скорость тепловыделения определяется кинетикой двух параллельных реакций — газозафазного окисления и термического разложения:



Для первой реакции характерен высокий тепловой эффект ($Q_1 = 191620$ ккал/моль) и относительно небольшое значение энергии активации ($E_1 = 14500$ ккал/моль). Вторая реакция, напротив, слабоэкзотермическая ($Q_2 = 43550$ ккал/моль), но характеризуется более высоким значением энергии активации ($E_2 = 37800$ ккал/моль). На возможность теплового взрыва с параллельными реакциями в узком диапазоне температур указывалось в теоретической работе [6]. Следуя результатам [6] и воспользовавшись полученными из эксперимента значениями кинетических констант E_1, k_{01}, E_2, k_{02} , можно рассчитать эффективную энергию активации E^* , соответствующую параллельному протеканию газозафазных реакций окисления и термического распада молекул АЭ:

$$E^* = \frac{\sum_i E_i Q_i k_{0i} \exp(-E_i/RT) \exp(E_i/E^*)}{\sum_i Q_i k_{0i} \exp(-E_i/RT) \exp(E_i/E^*)}.$$

Решение данного трансцендентного уравнения дает значение $E^* = 20,1$ ккал/моль, что хорошо согласуется со значением $E = 20,0$ ккал/моль, полученным в эксперименте. Такое соответствие позволяет считать, что во втором интервале температур среды ($560 \div 620$ К) воспламенение капли АЭ обеспечивается тепловыделением параллельных экзотермических реакций газозафазного окисления и термического разложения паров АЭ.

В третьем интервале температур среды ($T_{\infty} \geq 625$ К) срыв теплового равновесия происходил без видимого пламени с последующим интенсивным разложением капли. Подобная картина имела место при воспламенении

капли в азоте и водяном паре [7]. Время задержки воспламенения уменьшалось с повышением температуры среды по закону $\tau_{ign} \sim \exp(A/RT_\infty)$ (см. рис. 3), а определенное по зависимости $\ln \tau_{ign} = f\left(\frac{1}{T_\infty}\right)$ значение $A = (11,4 \pm 0,6)$ ккал/моль (прямая 3 на рис. 4) совпало с удельной теплотой испарения АЭ $L = 11,41$ ккал/моль [8]. Отметим, что скорость разложения капли АЭ уменьшалась в 1,7 раза при введении в микропечь осколков кварца. Это может указывать, хотя и неоднозначно, на цепной механизм процесса газофазного разложения. Поскольку для цепных реакций время задержки характеризует время накопления активных частиц в реакционном объеме (при термическом разложении АЭ активными частицами могут быть нитрены [9]), а скорость их образования лимитируется наиболее медленной стадией — испарением, то совпадение величин A и L может оказаться не случайным. Тогда срыв теплового равновесия при $T_\infty > 625$ К должен обеспечиваться цепочно-тепловым механизмом разложения молекул АЭ в силу слабостью экзотермичности реакции разложения. Реакция же газофазного окисления при высоких температурах лишь способствует выгоранию горючего.

Таким образом, при воспламенении капель АЭ в зависимости от температуры окружающей среды можно выделить в условиях экспериментов три режима срыва теплового равновесия, отличающиеся кинетикой газофазных реакций, которые определяют тепловыделение в системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Григорьев Ю. М. Испарение и воспламенение н-гептана в окислительной среде // Горение и взрыв: Материалы III Всесоюз. симпози. по горению и взрыву. М., 1972. С. 221–226.
3. Исаев Б. М., Канахин С. П., Кожух М. С., Токарев Н. П. Исследования процессов горения некоторых органических азидов // Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций: Материалы VI Всесоюз. симпози. по горению и взрыву. Алма-Ата, 1980. С. 97–101.
4. Григорьев Ю. М. Тепловой взрыв // Теплообмен в процессах горения / Под ред. проф. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1980. С. 3–16.
5. Блошенко В. Н., Мержанов А. Г., Перегудов Н. И., Хайкин Б. И. К теории газофазного воспламенения капли // Горение и взрыв: Материалы III Всесоюз. симпози. по горению и взрыву. М., 1972. С. 227–233.
6. Абрамов В. Г., Ваганов Д. А., Самойленко Н. Г. Тепловой взрыв реагирующих систем с параллельными реакциями // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 1. С. 48–55.
7. Головки В. В., Копейка А. К., Золотко А. Н., Канахин С. П. Горение капли азидоэтанола в различных средах // Материалы XXI Междунар. пиротехнического семинара. М., 1995. С. 1110–1114.
8. 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. 22–26.
9. Иоффе Б. Ф., Семенов В. П., Оглоблин К. А. Нитрены и их роль в химических реакциях // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1974. № 19. С. 314–324.

Поступила в редакцию 11/IX 2002 г.,
в окончательном варианте — 16/IV 2003 г.