

СРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ПРЯМОГО СПОСОБОВ ИНИЦИИРОВАНИЯ ДЕТОНАЦИИ АЦЕТИЛЕНОКИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

С. М. Моосави, И. Ахмадзадех, А. Моллаи, Р. Ходаверди

Департамент химии, Университет имама Хусейна, Тегеран, Иран, smmoosavi26@yahoo.com

Изучена детонация ацетиленокислородных смесей различного состава, инициированная двумя способами: впрыском газообразного хлора и ударной волной. Хлор впрыскивался в детонационную трубу через перфорированную пластину в момент прорыва тонкой алюминиевой фольги, разделяющей камеру системы впрыска и детонационную трубу. Разрыв фольги достигался за счет увеличения давления азота, создаваемого в системе впрыска. Результаты экспериментов показали, что химическое инициирование может быть таким же эффективным, как и прямое инициирование детонации, и потому может использоваться вместо других более сложных способов инициирования. Наилучшие параметры детонации получены в смесях с молярным соотношением ацетилен/кислород, равным 1:1.

Ключевые слова: химическое инициирование детонации, ацетилен, хлор, взрыв топливовоздушной смеси, ударная волна.

ВВЕДЕНИЕ

Взрывобезопасность, экологическая безопасность, стабильность и высокая эффективность работы — это основные требования, предъявляемые к детонационным установкам. Техническое применение газовой детонации требует решения ряда задач, в том числе таких, как быстрое и высокоэффективное смешивание компонентов смеси, эффективное инициирование детонации, охлаждение установок, прочность и заданная масса детонационных установок, концентрационные пределы детонации и т. д. [1]. При исследовании газовой детонации в качестве горючего обычно используют ацетилен, благодаря его доступности и широким пределам взрываемости (2.5 ÷ 80 % в воздухе). Инициирование взрыва топливовоздушной смеси осуществляют различными способами — ударное (прямое), фотохимическое и химическое инициирование [2–12]. Прямое инициирование, при котором мощный источник зажигания создает взрывную волну, распространяющуюся по горючей газовой смеси с формированием детонации Чепмена — Жуге, исследовано достаточно хорошо [13]. В работе [14] изучалось фотохимическое инициирование детонации в горючих газовых смесях H_2-Cl_2 и $C_2H_2-O_2$ при субатмосферном давлении. Реа-

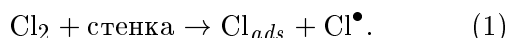
лизовано инициирование детонации ацетиленокислородной смеси посредством высокоскоростного снаряда [3].

Химическое инициирование детонации основано на использовании реакционно-способных веществ. К настоящему времени лишь небольшое число работ посвящено исследованию процессов химического инициирования детонации. В начале 1970-х годов были проанализированы результаты экспериментов по впрыску фтора в углеводородовоздушные смеси (бутан — воздух, пропан — воздух). В работе [15] прямое инициирование детонации в смеси пропан — воздух было достигнуто только при впрыске в смесь фтора.

В экспериментах [16–18] изучалось инициирование детонации смеси ацетилен — хлор при комнатной температуре путем добавления небольших количеств кислорода. Исследовалась зависимость количества кислорода, при котором возникал взрыв, от температуры, давления, концентрации реагентов, от типа и площади поверхности реактора, от концентрации добавки инертных газов. Был проведен также анализ образующихся продуктов.

В работе [19] предложена улучшенная радикально-цепная схема взрыва смеси $C_2H_2-Cl_2$, инициируемого добавкой O_2 . В этой схеме в качестве реакции зарождения цепи выступает реакция образования радикала хлора в результате взаимодействия молекулярного хлора со стенкой реактора:

S. M. Moosavi, I. Ahmadzadeh, A. Mollaei, R. Khodaverdi.
Department of Chemistry, Imam Hossein University,
Tehran, Iran.



При использовании боеприпасов объемного взрыва для инициирования детонации предложены такие соединения, как ClF_3 , BrF_3 [20] и триэтилалюминий [21].

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Экспериментальная установка

Эксперименты проводили в реакторе, выполненном из нержавеющей стали марки AISI 321, длиной 2.5 м, внешнего диаметра 110 мм и внутреннего 88 мм. Камера инициирования объемом 150 см^3 сообщалась с реактором через отверстие диаметром 56 мм. Отверстие закрывалось алюминиевой фольгой толщиной 30 мкм и стальной перфорированной пластиной с 9 отверстиями для обеспечения высокоскоростного истечения газа.

Для регистрации высокого давления, а также пиков давления использовали пьезоэлектрический датчик (модель 603В) швейцарской компании «Kistler». Давление до 100 бар измеряли датчиком AVL-4QP австрийского производства. Перед проведением экспериментов датчики калибровались по показаниям эталонного датчика модели 7061 ВК. Для усиления сигналов пьезоэлектрических датчиков применяли усилители заряда швейцарского (Kistler 5011-B-12), австрийского (AVL 3057-A-07) и иранского (АСА-81) производства. Соединение датчиков и усилителей обеспечивалось специальным кабелем (Е-178) с низким уровнем помех, диаметром 2 мм и длиной 2.5 м. Сигналы с усилителей оцифровывались с помощью четырехканального аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Скорость детонации вычисляли исходя из временного интервала между двумя пиками давления p_{max} и расстояния между датчиками. В некоторых экспериментах для пошаговой визуализации происходящих процессов использовали черно-белую высокоскоростную видеокамеру со скоростью записи 1000 кадр/с.

Горючая газовая смесь состояла из технического кислорода и ацетилена. В качестве инициирующего вещества служил газообразный хлор чистотой 99 %. До начала и после каждого эксперимента реактор откачивали с помощью вакуумного насоса. Для нейтрализации непрореагировавшего Cl_2 и других токсичных продуктов (например, HCl) применяли

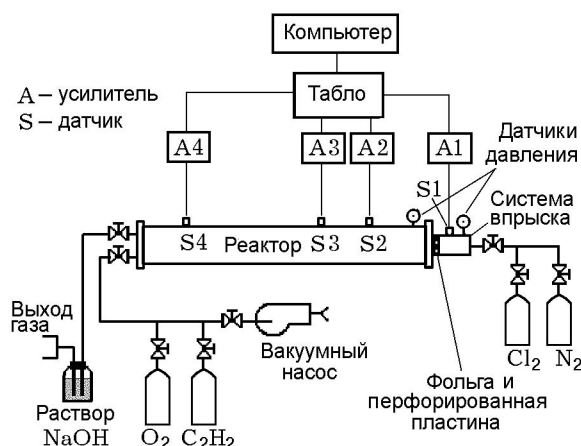


Рис. 1. Схема установки для проведения экспериментов по химическому инициированию детонации

раствор гидроксида натрия. Схема установки для проведения экспериментов по химическому инициированию детонации показана на рис. 1.

1.2. Подготовка и испытание системы впрыска

Для получения оптимальных условий впрыска хлора в реактор было испытано 6 видов перфорированных пластин (см. табл. 1) и алюминиевая фольга различной толщины — 30, 40, 50 и 100 мкм. Схема установки для испытания системы впрыска газа представлена на рис. 2. Скорость и качество впрыска в камеру размерами $30 \times 30 \times 50 \text{ см}$ с прозрачными стенками определяли по результатам высокоскоростной видеосъемки. Для генерации газа в камере инициирования использовали заряд черного пороха массой 8 г. Газ, образующийся в результате детонации пороха от электрического источника, прорывал фольгу и выбрасывался в прозрачную камеру.

Были проведены также эксперименты по определению влияния ударной волны, возника-

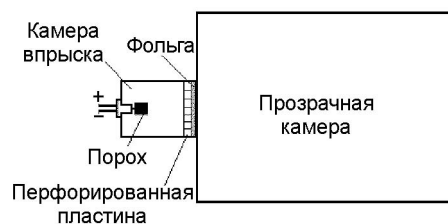


Рис. 2. Схема установки для испытания системы впрыска газа

Таблица 1

Характеристики испытанных перфорированных пластин из нержавеющей стали

№ п/п	Изображение	Диаметр, мм	Количество отверстий	Диаметр отверстий, мм
1		56	7	2
2		56	13	2
3		56	7	4
4		56	13	4
5		56	9	10
6		56	9	12

ющей при разрыве фольги, на ацетиленокислородные смеси путем впрыска в реактор воздуха. Использовали алюминиевую фольгу толщиной 20, 30, 40, 50 мкм и перфорированную пластину № 5. Целью этих испытаний был подбор подходящей толщины фольги, при разрыве которой возникающая ударная волна не оказывала бы влияния на результаты экспериментов по химическому инициированию детонации.

1.3. Химическое инициирование детонации хлором

Датчик давления S1 был установлен на камере впрыска, датчики S2–S4 — на реакторе на расстояниях соответственно 40, 65 и 190 см от точки впрыска. После установки датчиков и подсоединения их к усилителю в выходном отверстии камеры впрыска были закреплены фольга толщиной 30 мкм и перфорированная пластина № 5.

Перед началом каждого эксперимента реактор откачивали вакуумным насосом, а затем заполняли смесью ацетилена и кислорода с требуемым соотношением компонентов. Для изучения зависимости параметров детонации от молярного соотношения между ацетиленом и кислородом исследовали смеси с различным коэффициентом избытка ацетилена по отношению к кислороду ($\phi = 0.5, 1, 2, 2.5$ и 2.8). Концентрации газовых компонентов смеси опреде-

ляли исходя из парциального и полного давления. В экспериментах полное давление достигало приблизительно 0.86 бар.

Свежеприготовленную в реакторе топливовоздушную смесь выдерживали в течение нескольких минут для полного перемешивания. После этого камеру впрыска откачивали и заполняли хлором до давления 0.8 бар. Газообразный хлор впрыскивался в реактор через перфорированную пластину в момент прорыва фольги, которого достигали путем постепенного увеличения давления азота в камере впрыска (см. рис. 1).

Инициирование цепной реакции происходило за счет радикалов Cl, образующихся при взаимодействии молекул хлора с внутренними стенками реактора, после чего имел место переход горения в детонацию. По окончании измерений систему впрыска и детонационную трубу (реактор) продували азотом. Газообразные продукты сгорания пропускали через раствор гидроксида натрия для нейтрализации содержащихся в них непрореагировавшего Cl₂ и продуктов его реакций (например, HCl).

1.4. Прямое инициирование детонации

В экспериментах по прямому инициированию детонации, схема проведения которых представлена на рис. 3, использовали ацетиленокислородные смеси тех же составов, что

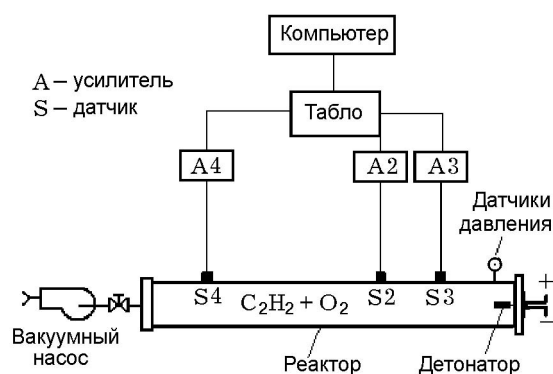


Рис. 3. Схема установки для проведения экспериментов по прямому инициированию детонации

и в экспериментах по химическому инициированию. Детонатор устанавливали у торцевой стенки реактора до того, как его заполняли горючей смесью. После заполнения реактора в соответствии с процедурой, описанной в п. 1.3, и возбуждения детонации проводили измерения. По окончании эксперимента систему продували азотом.

Для определения давления, возникающего при срабатывании детонатора, были проведены специальные измерения в реакторах, заполненных воздухом, с датчиками, установленными на расстоянии 60 и 85 см от места впрыска.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания системы впрыска показали, что наилучшие результаты достигнуты при использовании фольги толщиной 30 мкм и пластин с большим диаметром отверстий и большей поверхностью контакта с фольгой.

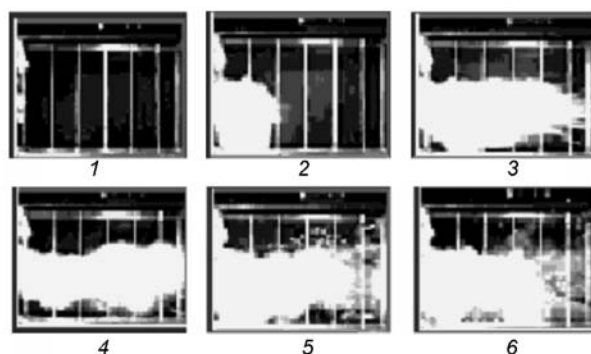


Рис. 4. Серия последовательных изображений при испытании системы впрыска

Среди последних выбрана пластина № 5 с девятью отверстиями диаметром по 10 мм, которую в дальнейшем применяли во всех экспериментах. На рис. 4 в качестве примера показаны последовательные изображения, полученные с помощью высокоскоростной камеры при испытании системы впрыска с использованием алюминиевой фольги толщиной 100 мкм и перфорированной пластины № 6.

Эксперименты по впрыску в реактор воздуха при использовании различных видов фольги и перфорированной пластины № 5, проведенные с целью изучения влияния ударной волны, возникающей при разрыве фольги, на смеси C₂H₂—O₂, дали следующие результаты.

- Фольга толщиной 20 мкм не имеет достаточной прочности и не подходит для проведения экспериментов.

- При использовании фольги толщиной 40 и 50 мкм в одной трети всех испытаний имела место дефлаграция.

Таблица 2

Давление, скорость детонации и тип процесса в реакторе со смесями, соответствующими различным значениям ϕ

ϕ	p , бар			v , м/с		Тип процесса
	датчик 2	датчик 3	датчик 4	датчики 2–3	датчики 3–4	
0.5	8.5	12.6	35.7	420	470	Дефлаграция
1	43.5	33.9	27.8	2 362	2 477	Детонация
2	49.4	39.0	35.1	2 451	2 778	—//—
2.5	46.0	43.7	44.9	2 540	3 965	—//—
2.8	44.1	40.9	42.1	2 530	2 730	—//—

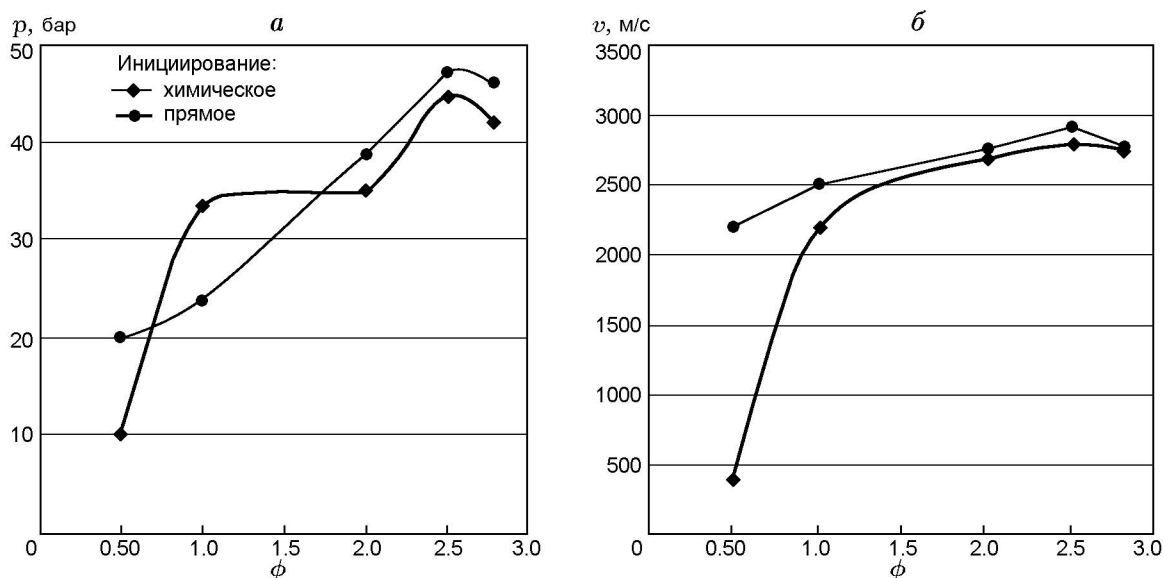


Рис. 5. Зависимость давления (а), регистрируемого датчиком S3, и скорости детонации (б), определенной по сигналам датчиков S3 и S4, от коэффициента избытка ацетилена ϕ

• При использовании фольги толщиной 30 мкм нежелательных эффектов не наблюдалось (дефлаграция не возникла). Таким образом, влиянием ударной волны, возникающей при разрыве фольги толщиной 30 мкм, во всех дальнейших экспериментах можно пренебречь.

Эксперименты, выполненные в реакторе, заполненном воздухом, показали, что давление, возникающее при срабатывании детонатора, не оказывает влияния на результаты опытов. Прямое инициирование детонации не возникало при $\phi = 0.5$. При этом значении ϕ в смеси наблюдалась высокоскоростная дефлаграция и давление в зоне пламени увеличивалось по мере перемещения к противоположному концу реактора. Эксперименты по химическому инициированию детонации хлором показали, что Cl_2 может действовать как источник инициирования детонации смесей $\text{C}_2\text{H}_2\text{—O}_2$, причем такой метод инициирования можно применять вместо прямого инициирования. Во всех проведенных испытаниях удалось успешно инициировать детонацию горючей смеси как с помощью детонатора, так и посредством впрыска хлора. В экспериментах со смесями, соответствующими $\phi = 1, 2, 2.5$ и 2.8 , значения давлений и скоростей свидетельствуют о наличии детонации. Как видно из данных, представленных в табл. 2, при $\phi = 2.5$ возникает более сильная детонация, чем в других смесях. Давление, регистрируемое датчиком S3, ниже, чем реги-

стрируемое датчиками S2 и S4. Это связано с тем, что датчик S2 находится вблизи точки впрыска хлора, а датчик S4 регистрирует дополнительное давление, возникающее из-за наличия отраженных от торцевой стенки реактора волн, усиливающих исходную волну.

Аналогичные результаты получены для смеси с $\phi = 2.5$ при инициировании детонации детонатором. На рис. 5 приведены зависимости

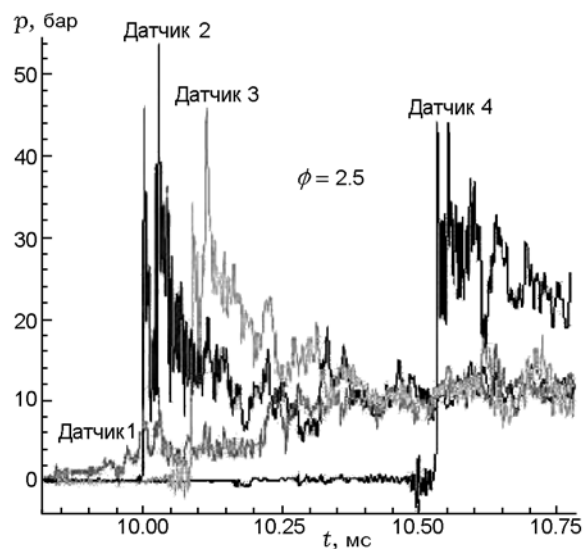


Рис. 6. Зависимость давления от времени при детонации ацетиленокислородной смеси с $\phi = 2.5$, инициированной впрыском хлора

давления и скорости детонации от коэффициента ϕ при химическом и прямом иницировании.

Наилучшие параметры детонации получены в смеси с $\phi = 2.5$, т. е. с молярным соотношением ацетилена и кислорода 1:1. В такой смеси кислорода недостаточно для полного окисления ацетилена. Соответственно можно предположить, что основным продуктом превращения ацетилена в таких условиях является углерод. Это подтверждается наличием сажи на внутренней поверхности реактора. На рис. 6 представлена зависимость давления от времени в случае детонации ацетиленокислородной смеси ($\phi = 2.5$), инициированной впрыском хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Ю. А., Васильев А. А., Ульяницкий В. Ю. Газовая детонация и ее применение в технике и технологиях (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 4. — С. 22–54.
2. Milne A. M. Detonation in heterogeneous mixtures of liquids and particles // Shock Waves. — 2000. — V. 10. — С. 351–362.
3. Васильев А. А. Основные результаты исследований детонационного горения газовых смесей, возбуждаемого быстролетящим телом // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 5. — С. 85–102.
4. Гельфанд Б. Е. Пределы детонации воздушных смесей с двухкомпонентными газообразными горючими веществами // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 5. — С. 101–104.
5. Быковский Ф. А., Ждан С. А., Ведерников Е. Ф. Непрерывная спиновая детонация топливно-воздушных смесей // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 107–115.
6. Card J., Rival D., Ciccarelli G. DDT in fuel-air mixtures at elevated temperatures and pressures // Shock Waves. — 2005. — V. 14, N 3. — P. 167–173.
7. Kolesnikov M., Vinokurov V. A., Kolesnikov S. I., Yablonskii A. V. Mechanism of combustion of fuel-air mixtures // Chem. and Technol. of Fuels and Oils. — 2001. — V. 37, N 5. — P. 329–334.
8. Goldfarb I., Gol'dshtein V., Greenberg J. B., Zinoviev A. Thermal explosion in a hot gas mixture with organic gel fuel droplets // J. Eng. Math. — 2006. — V. 56. — P. 129–142.
9. Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. Иницирование цепного и теплового взрывов поверхностью реактора. Критерий участия разветвленных цепей в тепловом взрыве // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 5. — С. 44–51.
10. Frolov S. M., Aksenov V. S., Basevich V. Ya. Detonation initiation by shock wave interaction with the prechamber jet ignition zone // Phys. Chem. — 2006. — V. 410, pt 1. — P. 255–259.
11. Nettleton M. A. Recent work on gaseous detonations // Shock Waves. — 2002. — V. 12. — P. 3–12.
12. Быковский Ф. А., Митрофанов В. В., Ведерников Е. Ф. Непрерывное детонационное сжигание топливно-воздушных смесей // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 3. — С. 120–131.
13. Lee J. H., Knystautas R., Yoshikawa N. Photochemical initiation of gaseous detonations // Acta Astronautica. — 1978. — N 5. — P. 971–982.
14. Lee J. H. S., Knystautas R. Photochemical Initiation of Detonation in Gaseous Explosive Media. — Defense Technical Information Center, 1977.
15. Knystautas R., Lee J. H., Moen I. O. Fundamental mechanism of unconfined detonation of fuel-air explosions // AFOSR-TR-80-0323. — 1980. — (Department of Mechanical Engineering, McGill University).
16. Соколова Э. И., Ревзин А. Ф., Штерн В. Я. Природа взрыва смеси ацетилена с хлором, вызываемого малыми добавками кислорода. I. Кинетические характеристики реакции // Кинетика и катализ. — 1970. — Т. 11, вып 5. — С. 1093–1101.
17. Соколова Э. И., Ревзин А. Ф., Штерн В. Я. Природа взрыва смеси ацетилена с хлором, вызываемого добавками кислорода. II. Продукты и механизмы реакции // Кинетика и катализ. — 1970. — Т. 11, вып 6. — С. 1365–1370.
18. Shtern Ja. V., Sokolova E. I., Revsin A. F. Explosion of acetylene-chlorine mixture at room temperatures initiated by small additions of oxygen: Kinetic study and mechanism // Intern. J. Chem. Kinetics. — 1973. — V. 5. — P. 593.
19. Revsin A. F. Mechanism of acetylene-chlorine mixture explosion initiated by small additions of oxygen // Intern. J. Chem. Kinetics. — 1983. — V. 15. — P. 1–4.
20. Von Elbe G., McHale E. T. Chemical initiation of FAE clouds // AFOSR-TR-81-0255. — 1980. — (Atlantic Research Corporation Combustion and Physical Science Department).
21. Sayles D. C., Huntsville Method of generating single-event, unconfined fuel-air detonation // U. S. Pat. No. 4,463,680. 1984.