

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шваб, В. А. Лошкарёв. ФГВ, 1973, 9, 6.
2. В. А. Шваб, В. А. Лошкарёв. Изв. АН СССР, МЖГ, 1973, 6.
3. В. А. Лошкарёв, Г. Г. Тиванов. Матер. IV конференции по математике. Т. 2, ч. 2. Томск, изд. ТГУ, 1974.
4. В. А. Лошкарёв, Г. Г. Тиванов. ФГВ, 1975, 11, 1.
5. В. А. Лошкарёв, В. А. Шваб. Тепломассоперенос. Т. 2, ч. 2. Минск, 1972.
6. В. А. Лошкарёв. Тепломассоперенос. Т. 3, ч. 1. Минск, 1973.
7. У. Х. Дорранс. Гиперзвуковые течения вязкого газа. М., «Мир», 1967.
8. И. В. Петухов.— В сб.: Численные методы решения дифференциальных и интегральных уравнений и квадратные формулы. М., «Наука», 1964.
9. И. А. Лук-Зильберман, С. Н. Малышев. Труды ЦКТИ, вып. 60. 1965, с. 62—72.
10. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
11. Е. С. Шетинков. Физика горения и взрыва. М., «Наука», 1965.
12. Кендолл, Риндолл, Барткет. РТК, 1967, 4, 6.

## РОЛЬ САЖИ ПРИ ДЕТОНАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

*В. Г. Кнорре, М. С. Копылов, П. А. Теснер*

Детонации ацетилена посвящено значительное число работ (см. обзор [1]). Особенность детонации ацетилена, отличающая ее от детонации обычных газовых смесей, состоит в образовании твердой фазы в виде дисперсного углерода и интенсивном излучении из зоны химической реакции. В работах [2, 3] показано, что свойства образующейся сажи связаны с параметрами процесса.

Сажа образуется в результате возникновения углеродных зародышей, на которых затем идет гетерогенная реакция [4]. Цель настоящей работы — рассмотреть на основе этих представлений роль сажеобразования при детонации ацетилена, в частности, оценить влияние кинетики гетерогенной реакции распада ацетилена на поверхности сажевых частиц. В связи с этим были проведены эксперименты по детонации ацетилена, в которых регистрировалось свечение, возникающее в зоне химической реакции.

Методика эксперимента заключалась в измерении интервала времени между приходом ударного фронта и возникновением свечения, связанного с образованием сажевых частиц. Экспериментальная установка для изучения процесса образования сажи при детонации ацетилена [3] была дополнена системой для регистрации свечения (рис. 1). В одном из линзовых соединений реактора сделано окно диаметром 23 мм. Специальная насадка, приваренная к уплотнительной линзе, имела канал диаметром 2 и длиной 120 мм и служила для коллимирования излучения и уменьшения нагрузки на стекло, перекрывающее канал.

Излучение, прошедшее через стекло и систему светофильтров ( $\lambda_{\max} = 4650 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\lambda = 50 \text{ \AA}$ ), попадало на фотоумножитель ФЭУ-19 А, сигнал с которого через электрометрическую приставку подавался на один из каналов двухлучевого осциллографа. На другом канале

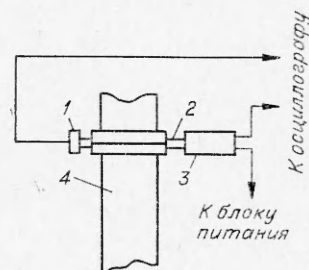


Рис. 1. Схема измерений.  
1 — датчик давления; 2 — насадка со светофильтрами; 3 — фотоумножитель; 4 — детонационная труба.

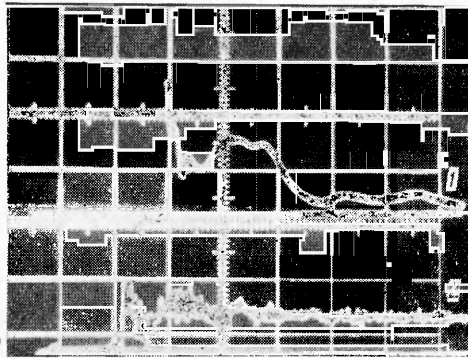


Рис. 2. Осциллограмма свечения (1) и давления (2): развертка 100 мкс/см;  $p_n=8$  атм.

регистрировался сигнал с датчика давления, вмонтированного в ту же уплотнительную линзу симметрично по диаметру относительно окна для фотоумножителя. Показания осциллографа фотографировались.

Проведено три серии опытов при начальных давлениях ацетилена  $p_n=3; 6$  и  $8$  атм. Типичная осциллограмма представлена на рис. 2, где видно, что сигнал свечения фиксируется позже сигнала давления. Импульс светимости, как правило, состоит из двух, иногда трех пиков. Поскольку измерение давления и свечения

проводилось в одном сечении трубы, участок развертки между импульсами давления и свечения прямо дает время «задержки» светимости.

Одновременное измерение свечения и давления на двух участках реактора показало, что задержка и скорость распространения ударного фронта постоянны по ходу распространения детонационной волны. Ниже приведены полученные результаты.

Начальное давление ацетилена, атм	Время задержки, мкс												
	3	120	110	120	105	105	110	75	95	95			
6	95	85	90	70	65	55	85	80	85	90	85	60	
8	90	80	90	90	95	40	85	90	90	105	75		

Статистическая обработка этих данных по методу наименьших квадратов показывает, что при надежности 0,95 время задержки составляет:  $105 \pm 11$ ,  $80 \pm 8$  и  $90 \pm 11$  мкс при  $p_n=3; 6$  и  $8$  атм соответственно. Время нарастания сигнала свечения (условно отсчитываемое от величины в одно деление на осциллограмме) в пределах точности измерений имеет величину 10 мкс. Оценка температуры по величине сигнала свечения показывает, что за это время она изменяется на  $1100^\circ$ , т. е. от 2050 до 3150 К.

Экспериментально определенные значения времени задержки свечения позволяют рассчитать расстояние между фронтом волны и фиксируемой в опыте светящейся зоной детонации ацетилена. В соответствии с экспериментально измеренной скоростью детонации (равной при  $p_n=3; 6$  и  $8$  атм 1560, 1650 и 1720 м/с соответственно) получим величину указанного расстояния, составляющую 16,8; 13,2 и 15,5 см. Поправка на то, что измерения велись в лабораторной системе координат, дает для абсолютного значения времени задержки светимости величины, равные 0,72; 0,60 и 0,67 мс при давлениях 3; 6 и 8 атм соответственно. Эти данные позволяют принять для всех режимов среднюю величину, равную 0,67 мс. Аналогичная поправка дает для абсолютного значения времени нарастания сигнала свечения величину порядка 50 мкс (это время следует считать определенным с точностью до коэффициента 2).

Следовательно, общее время реакции от прихода волны сжатия до начала спада температуры (сигнала свечения) составляет примерно 0,7 мс. Эта величина на два — три порядка превышает обычное для детонации газовых смесей время [5]. Таким образом, как и в случае нормального распространения пламени, для детонации ацетилена характерны аномально большие время и ширина зоны реакции [1].

Экспериментально найденная структура волны детонации была использована для расчета процесса образования сажи. При осуществлении этого расчета принята следующая картина процесса.

При сжатии и нагреве в ударной волне начинают идти процессы, приводящие к образованию активных частиц, которые по истечении некоторого времени превращаются в зародыши сажевых частиц, имеющих физическую поверхность [4]. Дальнейший рост этих частиц происходит за счет прямого разложения на них молекул ацетилена и представляет собой основную реакцию, связанную с выделением тепла.

Для расчета условно принято, что: 1) минимальный размер сажевой частицы (зародыш, имеющий физическую поверхность) равен  $10 \text{ \AA}$  [4]; 2) время образования зародышей пренебрежимо мало по сравнению с общим временем реакции; 3) все частицы образуются одновременно, что оправдывается весьма узким распределением частиц по размерам; 4) сажевые частицы и газ имеют в течение всего процесса одинаковую температуру, определяемую экзотермикой реакции распада ацетилена; 5) конечная температура процесса  $T_k = 3150 \text{ K}$ .

Поскольку крутым передним фронтом обладает только первый пик свечения, сделано предположение, что именно он соответствует реакции за ударным фронтом, в то время как последующие пики связаны с волнами сжатия в продуктах реакции.

Расчет произведен для  $p_n = 8 \text{ атм}$ . Рассчитанная по уравнениям сохранения температура  $T_n$  за фронтом ударной волны в соответствии с экспериментальным значением скорости составляет  $1050 \text{ K}$ . Давление в зоне реакции  $p$  и среднеповерхностный диаметр образовавшихся частиц  $d_k$  в соответствии с экспериментальными данными [3] при этих начальных условиях равны соответственно  $230 \text{ атм}$  и  $150 \text{ \AA}$ . Расчет проводился по интервалам с шагом по диаметру частицы  $10 \text{ \AA}$ .

Степень разложения ацетилена, соответствующая диаметру частиц  $d$ , определялась по формуле

$$C = \frac{d^3}{d_k^3} \cdot 100\%.$$

Суммарная поверхность сажевых частиц, отнесенная к  $1 \text{ см}^3$  реакционного объема, рассчитана по соотношению

$$S = \pi d^2 \cdot N' \text{ см}^2,$$

где  $N' = N \cdot 12/13 \cdot \rho_n \cdot T/T_n$  — число частиц,  $1/\text{см}^3$ ;

$$N = \frac{1}{\frac{1}{6} \pi \cdot d_k^3 \cdot \gamma} = 2,83 \cdot 10^{17} —$$

удельное число частиц,  $1/\text{г}$ ;  $\gamma = 2,0$  — плотность сажевых частиц,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $\rho_n = 0,069$  — исходная концентрация ацетилена,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Надежных данных по кинетике образования пироуглерода из ацетилена в температурном интервале  $1000—3000 \text{ K}$  в литературе нет. В настоящем расчете принято уравнение для константы скорости роста пироуглерода

$$k_1 = 2,0 \cdot e^{-28000/RT} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}),$$

которое в границах температур  $1700—2500 \text{ K}$  удовлетворительно отвечает экспериментальным результатам, полученным в работах [6, 7].

Продолжительность временного интервала, в течение которого происходит данное приращение диаметра частицы, определено из соотношения

$$\tau = \Delta M/v \text{ с},$$

Интервал изменения диаметра частиц, Å	Степень разложения ацетилена, %	Температура в зоне реакции, К	Суммарная поверхность частиц, см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	Скорость реакции, г/(см <sup>3</sup> ·с)	Изменение концентрации углерода ( $\cdot 10^4$ ), г/см <sup>3</sup>	Продолжительность интервала, мкс
10—20	0,13	1053	1270	0,45	4,0	895,0
20—30	0,52	1061	3520	1,35	9,0	667,0
30—40	1,35	1079	6830	3,40	21,0	621,0
40—50	2,80	1109	10850	7,50	31,1	413,0
50—60	5,05	1157	15500	17,30	41,9	243,0
60—70	8,40	1225	20500	43,10	55,2	128,0
70—80	12,70	1317	25400	114,00	61,0	53,5
80—90	18,40	1437	30000	309,00	66,3	21,4
90—100	25,60	1585	33800	800,00	66,9	8,7
100—110	34,50	1775	36600	1960,00	67,0	3,4
110—120	45,30	2000	39300	4340,00	62,0	1,5
120—130	57,90	2265	40900	7950,00	56,1	0,7
130—140	72,90	2582	41900	11100,00	52,8	0,8
140—150	90,60	2955	42100	8180,00	45,9	0,6

где  $\Delta M$  — изменение концентрации углерода, г/см<sup>3</sup>;  $v = k_1 \cdot p \cdot S$  — скорость реакции, г/(см<sup>3</sup>·с).

Результаты соответствующего расчета представлены в таблице. Приведенные значения степени разложения, температуры и суммарной поверхности частиц — средние для данного интервала. На рис. 3 приведена зависимость степени разложения ацетилена от времени.

Результаты расчета показывают, что основное время реакции приходится на начальные стадии разложения ацетилена и роста сажевых частиц. К моменту, когда время от начала реакции составляет более половины общего времени реакции, разлагается всего 0,5% ацетилена. За 93% общего времени разлагается 5%. Более 97% общего времени реакции приходится на низкотемпературную область (1050—1225 К).

Для суммарного времени процесса роста сажевых частиц от минимального размера 10 Å до конечного 150 Å расчет дает около 3,1 мс, а экспериментально определенное время равно 0,7 мс. При меньшем давлении и соответственно более низкой температуре за ударным фронтом расхождение между расчетом и экспериментом будет больше. Например, при начальном давлении 3 атм расчетное время в 16 раз превысит экспериментальное. Для ориентировочного кинетического расчета в столь широком диапазоне температур такое расхождение можно считать небольшим. В таблице показано, что это расхождение определяется в основном реакцией при температуре 1050—1225 К.

Наблюдаемая более высокая скорость реакции в этой зоне может быть объяснена образованием из ацетилена тяжелых углеводородов, например, винилацетилена. Согласно [8],  $2C_2H_2 \xrightarrow{k_2} C_4H_4$ ,

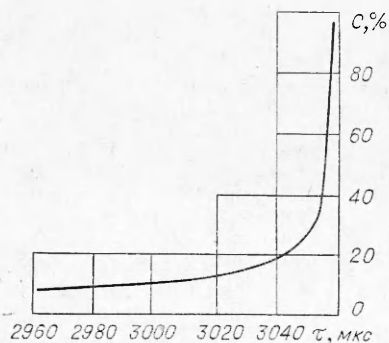


Рис. 3. Зависимость степени разложения ацетилена от времени реакции.

где  $k_2 = 5,85 \cdot 10^{10} \cdot e^{-28200/RT}$  см<sup>3</sup>/(моль·с). При  $T_H = 1050$  К даже за первые 100 мкс степень превращения ацетилена в винилацетилен достигает 2,6%. Естественно предположить, что скорость роста сажевых частиц при разложении винилацетилена ввиду его меньшей термодинамической стабильности существенно выше, чем при разложении ацетилена.

В то же время при температурах, близких к максимальной, расчет дает заниженные результаты. Действительно, время подъема температуры от 2050 К до максимальной составляет около 3 мкс, т. е. более чем на порядок отличается от экспериментально измеренного (50 мкс). Это следует объяснить влиянием обратной реакции газификации углерода водородом, сопровождающейся образованием ацетилена и метана. Действительно, согласно [9], реакция газификации при температурах выше 2700 К имеет энергию активации 152 ккал/моль, т. е. скорость ее резко возрастает с температурой. Оценка на основе данных [9] в соответствии с первым порядком реакции дает для температуры 3000 К и давления водорода 100 атм скорость газификации, равную  $7 \cdot 10^{-2}$  г/(см<sup>2</sup>·с). Следовательно, скорость обратной реакции имеет тот же порядок, что и скорость прямой, которая равна при этих условиях  $18 \cdot 10^{-2}$  г/(см<sup>2</sup>·с).

Полученные результаты показывают, что большое время и значительная ширина зоны реакции при детонационном распаде ацетилена могут быть объяснены на основе предположения об определяющей роли гетерогенной реакции разложения ацетилена на сажевых частицах, которая лимитирует скорость тепловыделения. Этот результат аналогичен полученному в работе [10] при исследовании ламинарного пламени распада ацетилена, для которого также характерны большое время и значительная ширина зоны реакции по сравнению со случаем обычных горючих смесей.

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. Экспериментально измеренное время реакции при детонации ацетилена составляет около 0,7 мс в интервале начальных давлений 3—8 атм, что на два—три порядка больше времени, характерного для детонации газовых смесей.

2. Сопоставление экспериментальных результатов с кинетическим расчетом реакции распада ацетилена на сажевых частицах позволяет высказать предположение об определяющей роли этой реакции при детонации ацетилена.

3. Кинетический расчет показывает, что основное время реакции приходится на низкотемпературную область, а резко ускоряющийся характер реакции в конце процесса определяется аррениусовой зависимостью, т. е. имеет тепловую природу.

ВНИИГАЗ

Поступила в редакцию  
9/X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Иванов. Физика взрыва ацетилена. М., «Химия», 1969.
2. П. А. Теснер, Б. И. Шраер и др.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
3. В. Г. Кнорре, М. С. Копылов, П. А. Теснер. ФГВ, 1974, 10, 6, 767.
4. П. А. Теснер. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М., «Химия», 1972.
5. А. Гейдон, И. Герл. Ударная труба в химической физике высоких температур. М., «Мир», 1966.
6. Б. Н. Альтшуллер, П. А. Теснер. Газовая промышленность, 1969, 6.
7. Б. Н. Альтшуллер. Химия твердого топлива, 1973, 4.
8. С. С. Абаджев, В. У. Шевчук. Газовая промышленность, 1965, 8.
9. I. Clark, H. Fox. J. Chem. Phys., 1967, 46, 827.
10. Э. А. Грановский, В. Г. Кнорре, П. А. Теснер. ФГВ, 1976, 12, 5.