

УДК 534.222.2

ДЕТОНАЦИОННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ В ПРИСУТСТВИИ МАЛЫХ ДОБАВОК КИСЛОРОДА

А. А. Штерцер, В. Ю. Ульяницкий, Д. К. Рыбин, И. С. Батраев

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, asterzer@mail.ru

На импульсном газодетонационном аппарате (ИГДА) при начальном атмосферном давлении проведено исследование процесса инициирования и протекания детонации в ацетиленокислородных смесях $C_2H_2 + kO_2$, в том числе с малым содержанием кислорода вблизи верхнего концентрационного предела детонации. Измерены размеры ячеек, скорости детонации и давления в продуктах детонации в диапазоне k от нуля до единицы, проведены расчеты состава продуктов детонации. Найдены верхние пределы детонации в стволах ИГДА диаметром 14, 26, 46 и 104 мм и объем бустерных зарядов, необходимых для инициирования детонации на предельных режимах. Применительно к водородной энергетике рассмотрена технологическая цепочка метан \rightarrow ацетилен \rightarrow водород + наноразмерный детонационный углерод и сделана оценка характеристик ИГДА как генератора водорода.

Ключевые слова: импульсный газодетонационный аппарат, ацетиленокислородная смесь, инициирование детонации, размер ячейки, продукты реакции, бустерный заряд, водород, наноразмерный детонационный углерод, углеродный след.

DOI 10.15372/FGV20220608

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что ацетилен, как неустойчивое соединение, способен даже в отсутствие кислорода разлагаться в режиме дефлаграции или детонации с образованием водорода и твердофазного углерода. Это наводит на мысль об использовании ацетилена в качестве сырья для получения водорода, причем без выбросов в атмосферу углерода (углеродный след) в виде СО или СО₂. Такой способ получения водорода вписывается в доктрину водородной энергетики, имеющей целью существенное уменьшение выбросов в атмосферу парниковых газов, основным из которых считается диоксид углерода (реализация углерод-нейтральных энерготехнологических циклов). При этом, если разложение ацетилена происходит в детонационном режиме, одновременно с водородом генерируется ценный материал — ацетиленовый углерод [1–4], востребованный в электротехнике и электронике. Что касается ацетилена в качестве сырья для производства водорода, он широко используется в различных отраслях промышленности [5], поэтому производится в больших объемах как из угля [6], так

и из природного газа различными методами [7–10], а его транспортировка и хранение хорошо налажены. Основной объем (80 ÷ 85 %) ацетилена получают паровым риформингом метана [7], хотя в целях снижения углеродного следа наиболее предпочтительными являются технологии, основанные на разложении метана или других углеводородов в низкотемпературной плазме [9, 11, 12].

Однако проблема при получении водорода из ацетилена заключается в том, что инициировать реакцию детонационного разложения чистого ацетилена при атмосферном давлении не так просто. Так, в [13] было экспериментально показано, что для возбуждения спиновой детонации в трубе диаметром 32 мм и длиной 4 м начальное давление ацетилена должно быть не менее 0.3 МПа. Отметим, что для инициирования ацетилена в [13] использовался заряд-бустер из смеси $C_2H_2 + O_2$, который, в свою очередь, инициировался искрой от автомобильной свечи зажигания. Этим объясняется то, что в способах, аналогичных описанным в [2–4], для надежного инициирования детонации искрой начальное давление в реакторе с ацетиленом поднимается до 1 МПа и даже выше. Это существенно снижает безопасность процесса, кроме того, снижается его производительность, поскольку в каждом цикле (взрыве)

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00390).

© Штерцер А. А., Ульяницкий В. Ю., Рыбин Д. К., Батраев И. С., 2022.

нужно закрывать и открывать реактор и один цикл занимает десятки секунд.

Другой подход в разложении ацетилена заключается в добавке небольшого количества кислорода с тем, чтобы появилась возможность инициировать богатую ацетиленокислородную смесь $C_2H_2 + kO_2$ ($k < 1$) при атмосферном давлении. В этом случае требования по обеспечению безопасности работ не отличаются от требований, предъявляемых при обычной газовой сварке и резке. Такой подход реализуется в импульсном газодетонационном аппарате (ИГДА), описанном в [14] и позволяющем, наряду с водородом, получать наноразмерный детонационный углерод (НДУ), содержащий графеноподобные частицы [14, 15]. При малом количестве кислорода в смеси для инициирования детонации используется промежуточный заряд-бустер из эквимолярной смеси $C_2H_2 + O_2$, детонация в которой легко возбуждается от автомобильной свечи зажигания. Недостатком этого подхода является появление в продуктах детонации некоторого количества монооксида углерода, связанного с наличием кислорода в рабочей смеси и в бустерном заряде. Тем не менее, как показано в [1], технологическая цепочка метан \rightarrow ацетилен \rightarrow водород \rightarrow сжигание водорода позволяет в разы снизить углеродный след по сравнению с традиционным сжиганием метана. В связи с этим изучение возможностей ИГДА как генератора водорода и НДУ представляет интерес с точки зрения промышленной реализации упомянутой выше технологической цепочки. В научном плане данные о детонации ацетилена с малыми добавками кислорода при атмосферном давлении могут быть полезны для построения теоретических моделей, относящихся к кинетике реакций за фронтом детонации.

В настоящей статье излагаются результаты изучения процесса детонации богатых ацетиленокислородных смесей с молярным содержанием кислорода 10 % и менее ($k < 0.11$) при атмосферном давлении в проточных реакторах (ствол ИГДА) различного диаметра. При этом определялся минимальный объем заряда-бустера из эквимолярной ацетиленокислородной смеси, необходимый для возбуждения детонации смеси $C_2H_2 + kO_2$. Исследования также включали проведение расчетов состава продуктов и параметров детонации ацетиленокислородных смесей и оценку производительности ИГДА по водороду и НДУ.

1. РАСЧЕТ ДЕТОНАЦИИ АЦЕТИЛЕНОКИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Расчеты количества водородосодержащих и углеродсодержащих компонентов в продуктах детонации (ПД) ацетиленокислородных смесей $C_2H_2 + kO_2$ выполнены с использованием разработанного в ИГиЛ СО РАН компьютерного кода, базирующегося на теоретическом подходе, изложенном в [16]. В этом подходе предполагается, что компоненты ПД находятся в химическом равновесии за фронтом детонационной волны. Для поиска равновесного химического состава ПД используется численный алгоритм итеративного улучшения химического состава, в котором методом последовательных приближений определяются концентрации компонентов, соответствующие минимуму свободной энергии системы. Данный алгоритм хорошо работает при наличии и газовых, и конденсированных фаз в ПД в широком диапазоне температур. В нашем случае в ПД, наряду с такими газовыми компонентами, как H_2 , H , CO , H_2O , CH и др., содержится конденсированный (C_{cond}) и газообразный (C_{gas}) углерод. Используемый алгоритм позволяет найти равновесное соотношение между C_{cond} и C_{gas} . В качестве газообразного углерода рассматривается суммарная концентрация углеродных полимеров C , C_2 , C_3 , C_4 и C_5 . Данный подход совместно с построением детонационной адиабаты на основе уравнений газовой динамики позволил разработать программный комплекс в виде библиотеки на языке программирования C++ и утилит с веб-интерфейсом для расчета параметров детонационных волн.

С использованием данного программного комплекса рассчитывалась также температура ПД. Результаты представлены на рис. 1–3. Отметим, что на рисунках по оси абсцисс откладывается содержание кислорода в смеси, определяемое по формуле $k \cdot 100 \% / (1 + k)$.

На рис. 1 и 2 показано изменение числа молей компонентов ПД по мере увеличения доли кислорода в исходной взрывчатой смеси вплоть до стехиометрического состава $C_2H_2 + 2.5O_2$. В смесях без кислорода ПД чистого ацетилена включают в себя атомарный углерод (см. рис. 1), преимущественно молекулярный водород и незначительное количество атомарного водорода (см. рис. 2). При остывании ПД углерод выпадает в виде наноразмерного конденсата, а атомарный водород рекомбинирует в молекулы водорода.

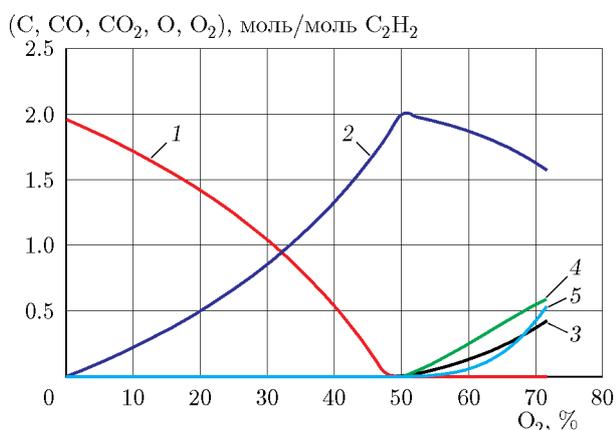


Рис. 1. Зависимость содержания углеродосодержащих компонентов и кислорода в ПД от содержания кислорода во взрывчатой смеси: 1 — конденсированный углерод, 2 — CO, 3 — CO₂, 4 — O, 5 — O₂

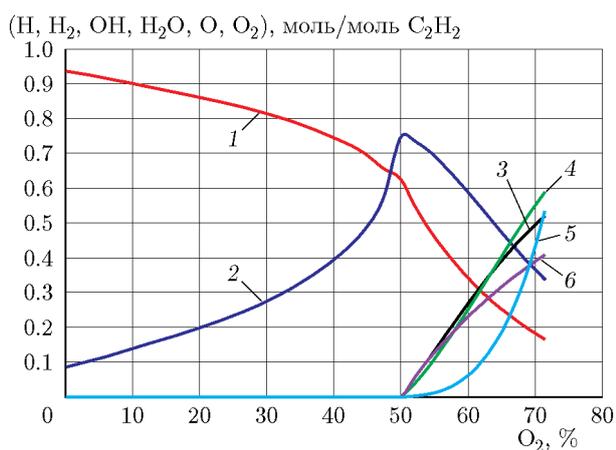


Рис. 2. Зависимость содержания водородосодержащих компонентов и кислорода в ПД от содержания кислорода во взрывчатой смеси: 1 — H₂, 2 — H, 3 — OH, 4 — O, 5 — O₂, 6 — H₂O

По мере увеличения доли кислорода в смеси в ПД появляется оксид углерода, а количество атомарного углерода снижается, уменьшаясь до нуля в ПД смеси эквимольного состава C₂H₂ + O₂. При этом из-за увеличения температуры ПД (см. рис. 3) увеличивается диссоциация водорода (см. рис. 2) без изменения суммарного его количества благодаря отсутствию его окисления вплоть до эквимольного состава.

При остывании ПД эквимольной смеси образуется синтез-газ 2CO + H₂ со стопроцентным выходом содержащегося в ацетилене во-

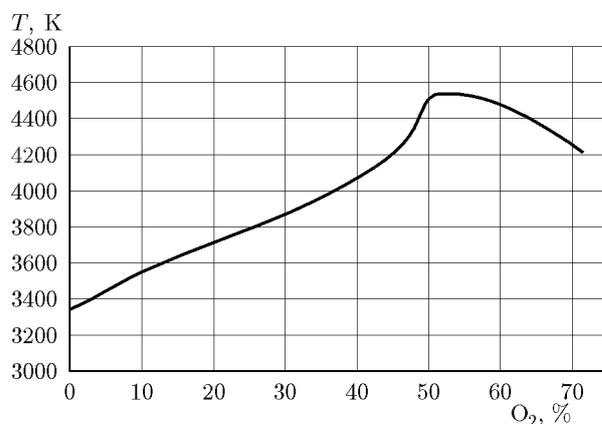


Рис. 3. Зависимость температуры ПД от содержания кислорода во взрывчатой смеси

дорода. При дальнейшем увеличении содержания кислорода в исходной смеси при $k > 1$ в ПД появляется диоксид углерода и начинается окисление водорода с резким увеличением содержания оксидов по мере достижения стехиометрического состава при $k = 2.5$. При охлаждении ПД смеси стехиометрического состава в результате рекомбинации ряда компонентов конечными продуктами являются углекислый газ и вода. Таким образом, максимальная и постоянная, независимо от содержания кислорода, генерация водорода путем детонационного разложения взрывчатой смеси C₂H₂ + kO₂ реализуется при условии $k \leq 1$. При этом уменьшение содержания кислорода позволяет минимизировать «углеродный след» в виде выделяемых оксидов углерода, сводя его до нуля при разложении чистого ацетилена. И лишь незначительный выброс CO остается от заряда-бустера из эквимольной ацетиленокислородной смеси C₂H₂ + O₂.

2. ИНИЦИИРОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗАРЯДОВ-БУСТЕРОВ

Эксперименты выполнялись с использованием ИГДА, созданного на базе промышленной установки детонационного напыления CCDS2000 [17, 18], которая позволяет реализовать непрерывный процесс генерации водорода в автоматизированном режиме. За счет программируемой проточной подачи компонентов взрывчатой смеси в ствол ИГДА была реализована возможность стратификации состава взрывчатой смеси с организацией детонации трудноиницируемых смесей за счет примене-

ния зарядов-бустеров из эквимольной ацетиленокислородной смеси.

Критическая энергия прямого инициирования газовой детонации E_i^* зависит от времени индукции химической реакции и, как показано в [19], может быть выражена через размер ячейки детонационного фронта $E_i^* \sim b^\nu$, где b — размер ячейки, а $\nu = 1, 2, 3$ — размерность задачи. Для стехиометрической смеси ацетилена с кислородом $b \approx 0.2$ мм, а $E_i^* \approx 10^{-3}$ Дж [20]. Согласно экспериментам [21] в диапазоне концентраций от стехиометрической (71 % кислорода) до обогащенной (30 % кислорода) ацетиленокислородной смеси размер ячейки не превышает 1 мм, соответственно критическая энергия прямого инициирования детонации не превышает 0.01 Дж. Подробные данные об энергии инициирования и размере детонационных ячеек в ацетиленокислородных смесях от нижнего до верхнего (чистый ацетилен) концентрационного предела представлены в [22].

Для возбуждения детонации в наших экспериментах использовалась система типа автомобильного зажигания с энергией около 30 мДж, которой было достаточно для прямого (без перехода горения в детонацию) возбуждения детонации при содержании кислорода во взрывчатой смеси $\geq 23\%$ ($k = 0.3$). При меньшем содержании кислорода детонация возбуждалась зарядом-бустером, величина которого возрастала по мере уменьшения содержания кислорода в исследуемой смеси.

Исследуемая взрывчатая смесь с зарядом-бустером формировалась в стволе ИГДА путем проточной подачи газовой смеси в ствол со смешением газовых компонентов в камере смешения-зажигания [23].

Экспериментальные данные по зависимости скорости v , генерируемой зарядом-бустером ударной волны в модельном газе — азоте, от координаты x по длине ствола представлены на рис. 4. Измерение скорости ударной волны проводилось на стенде, схематично представленном на рис. 5 и описываемом в следующем параграфе, при этом пара датчиков 5 смещалась по длине ствола от эксперимента к эксперименту, чтобы получить показанные на рис. 4 значения v в разных точках ствола (всего 19 точек). На рис. 4 представлена также теоретическая зависимость скорости ударной волны от пройденного расстояния, рассчитанная по теории сильного точечного взрыва [24] и для

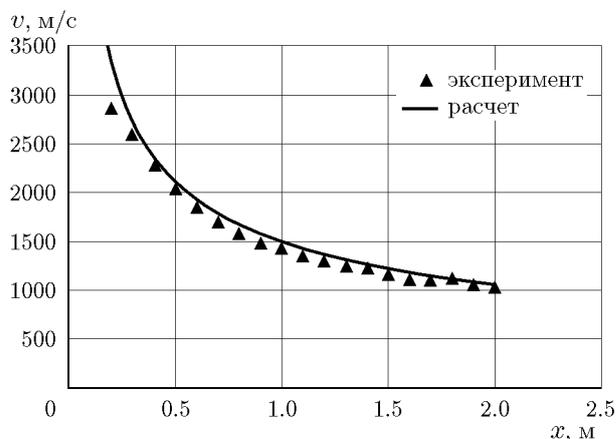


Рис. 4. Зависимость скорости ударной волны, генерируемой бустером, от координаты вдоль ствола ИГДА

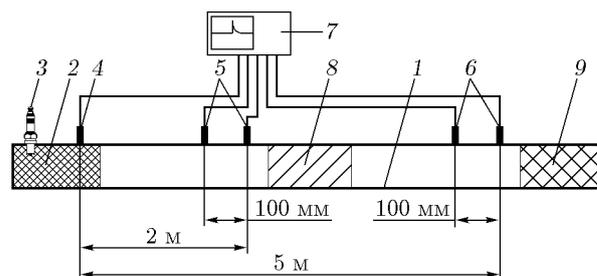


Рис. 5. Схема экспериментального стенда:

1 — ствол ИГДА, 2 — камера смешения-зажигания (заряд-бустер), 3 — свеча зажигания, 4 — датчик запуска измерений, 5 — первая пара датчиков, 6 — вторая пара датчиков, 7 — осциллограф Tektronix TDS 2004B, 8, 9 — разъемные секции

одномерной задачи описываемая формулой

$$v^2 = 4E_0/(9\alpha\rho x), \quad (1)$$

где E_0 — энергия на единицу площади сечения ствола, выделяемая при взрыве заряда-бустера, ρ — начальная плотность газа, α — безразмерный коэффициент, зависящий от показателя адиабаты газа γ , x — расстояние от закрытого конца ствола. Здесь надо иметь в виду, что в теории точечного взрыва ударная волна распространяется в обе стороны от плоскости $x = 0$, поэтому в нашем случае (распространение волны в одну сторону) при расчете E_0 энергия бустера должна удваиваться. Графики функции $\alpha(\gamma)$ для сферической, цилиндрической и плоской (рассматриваемый случай) симметрии можно найти в [24]. В частности, для азота с $\gamma = 1.4$ (двухатомный газ) $\alpha = 1.1$.

Формула (1) позволяет сопоставить энергии заряда-бустера эквивалентную энергию сильного взрыва, которую в случае возбуждения детонации можно считать энергией прямого инициирования соответствующей взрывчатой смеси. При построении кривой $v(x)$ на рис. 4 подбором была получена величина $E_0 = 6300$ кДж/м², что соответствует теоретическому значению энергии бустера $Q_t = E_0 S/2 = 1.67$ кДж ($S = 5.31$ см² — площадь сечения ствола диаметром 26 мм). Рассчитаем теперь реальную энергию, высвобождаемую при взрыве экспериментального заряда-бустера объемом 160 см³, при котором получены значения скорости ударной волны, отображенные на рис. 4. Реакция $C_2H_2 + O_2 \rightarrow H_2 + 2CO$ протекает с выделением 449 кДж тепла, и с учетом того, что 1 моль газа при комнатной температуре занимает объем 24.5 л, выделяемая энергия составляет $Q_e = 449 \cdot 160 / (2 \cdot 24500) = 1.47$ кДж. Сравнивая Q_t и Q_e , можно считать, что расчет по формуле (1) описывает экспериментальные данные с точностью 12 %. Надо отметить, что изложенное выше является весьма приближенной оценкой, и теорией сильного точечного взрыва для описания действия зарядов-бустеров надо пользоваться с известной осторожностью.

3. ПАРАМЕТРЫ ДЕТОНАЦИИ АЦЕТИЛЕНОКИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

Схема экспериментов по исследованию детонации ацетиленокислородных смесей представлена на рис. 5. Использовались стволы диаметром и длиной соответственно 14 мм и 5 м, 26 мм и 5 м, 46 мм и 2 м, 104 мм и 2 м. С каждой смесью проводилось шесть опытов, в которых парами датчиков 5 и 6 измерялись скорость детонации и давление. Если заряд-бустер был достаточно большим, то датчики 5 попадали в его объем. Параметры детонации смеси определялись по показаниям датчиков 6, находящихся в конце ствола. Для измерения применялись датчики РСВ Piezotronics 113B26, которые поставляются в тарированном виде и обеспечивают точность измерения давления 5 %. Погрешность измерения скорости детонации определялась точностью расположения пьезодатчиков (± 2 мм) и не превышала 2 %. Скорость детонации и давление для каждой смеси определялись как средние значения по результатам шести экспериментов.

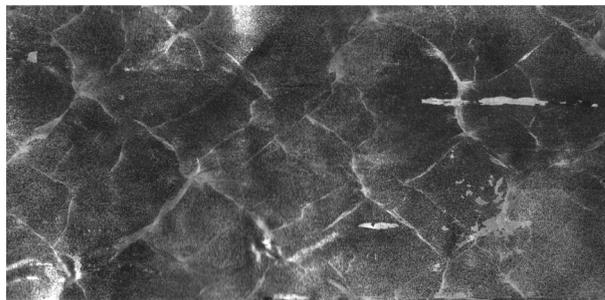


Рис. 6. Следовой отпечаток ячеистой структуры фронта детонации для смеси, содержащей 12.5 % O_2 (диаметр ствола 26 мм)

С помощью системы газоподачи от установки CCDS2000 [23] ствол ИГДА 1 заполнялся стратифицированной по составу взрывчатой смесью так, что у закрытого конца ствола формировался заряд-бустер 2 заданного объема, а остальная часть ствола была заполнена исследуемой смесью. Для инициирования детонации у закрытого конца ствола была установлена свеча зажигания 3. Датчиком 4 производился запуск осциллографа Tektronix TDS 2004B (7), а остальные четыре датчика были сформированы в пары, расположенные на расстоянии 2 и 5 м соответственно от точки запуска с расстоянием между ними 100 мм. Разброс экспериментальных данных по скорости детонации в шести экспериментах для каждой исследуемой смеси не превышал 3 %, а по давлению — 8 %.

Структура фронта детонации регистрировалась классическим методом следовых отпечатков, как это описано в [21, 23]. Для этого на стенки секций 8 и 9, одна из которых располагалась в середине ствола, а другая вблизи дульного среза (см. рис. 5), устанавливалась закопченная алюминиевая фольга толщиной 250 мкм. Чтобы предотвратить возникновение нежелательных возмущений при прохождении детонационной волны вдоль секций 8 и 9, их внутренний диаметр был на две толщины фольги больше диаметра ствола. Для получения рабочего слоя копоти на алюминиевой фольге применялся метод, в котором фольга сначала покрывалась тонким слоем алкидного красителя аэрозольным распылением, затем после высыхания краситель отжигался в пламени газовой горелки до получения прочного слоя сажи. На рис. 6 в качестве примера показана структура фронта детонации в смеси, содержащей 12.5 % кислорода. Средний размер

ячейки обычно определяется делением некоторой выбранной длины на закопченной фольге на число ячеек, которые укладываются на этой длине.

Исследование детонации во всем диапазоне составов ацетиленокислородных смесей было проведено на стенде со стволом диаметром 26 мм. В остальных стволах тестировались только предельные режимы детонации. По мере уменьшения содержания кислорода во взрывчатой смеси размер ячейки увеличивался, и при содержании кислорода 7 % регистрировалась спиновая детонация. При дальнейшем уменьшении содержания кислорода до 5.3 % ($k = 0.056$) регистрировался самоподдерживающийся процесс со средней скоростью распространения 1300 м/с, что на 60 % ниже расчетной скорости идеальной детонации 2150 м/с для смеси такого состава. При этом на среднем участке ствола на закопченной фольге характерных следов структуры фронта не наблюдалось и датчики 5 фиксировали скорость 1500 м/с, а на конце ствола следовой отпечаток регистрировал спин и датчики 6 фиксировали скорость 1850 м/с. Такой процесс имеет явные признаки галолирующей детонации [25], которая распространяется в виде продольных пульсаций из затухающих детонационных волн, периодически регенерируемых ударно-сжатой взрывчатой смесью. В экспериментах, описанных в [25], протяженность одной пульсации галола в трубе диаметром 12 мм составляла около 2 м. Поскольку с увеличением сечения трубы, аналогично размеру спина, протяженность пульсации увеличивается пропорционально её диаметру, то при диаметре 26 мм протяженность должна быть около 5 м и в наших экспериментах регистрировалась одна пульсация галола. При содержании кислорода в смеси менее 5 % ($k = 0.053$) даже при увеличении бустера в пять раз (до 1 м длины ствола) самоподдерживающуюся детонацию в стволе диаметром 26 мм возбудить не удается.

В стволе диаметром 14 мм вблизи пределов регистрировались и спин, и галола, длина пульсации которого была не более 2.5 м. В стволе диаметром 46 мм длина пульсации галола должна увеличиться до 10 м, а в стволе диаметром 104 мм — до 20 м. При габаритных размерах стенда в наших экспериментах до 4 м пришлось ограничиться генерацией спинового режима в качестве предельного. В стволе диаметром 14 мм спиновая детона-

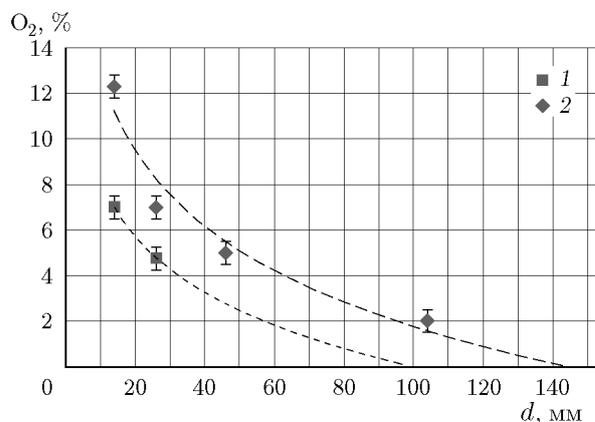


Рис. 7. Предельная концентрация кислорода во взрывчатой смеси в зависимости от диаметра ствола:

1 — галолирующая детонация, 2 — спиновая детонация

ция устойчиво возбуждалась при содержании кислорода в смеси 12.3 %, в стволе диаметром 26 мм — при содержании кислорода 7 %, диаметром 46 мм — при содержании кислорода 5 %, диаметром 104 мм — при содержании кислорода 2 %. Длина минимального бустерного заряда для возбуждения детонации составляла 46, 16.5, 29.3, 114 см и объем 71, 88, 487, 9684 см³ для диаметров ствола 14, 26, 46, 104 мм соответственно.

Полученные результаты по предельным концентрациям кислорода, при которых еще можно возбудить детонацию, в зависимости от диаметра ствола d представлены на рис. 7. Экстраполируя на рис. 7 зависимость предельной концентрации для спинового режима, можно прогнозировать возбуждение спиновой детонации в чистом ацетиле при атмосферном давлении в стволе диаметром около 150 мм, а полагая подобную зависимость для галолирующей детонации, можно ожидать ее генерации в чистом ацетиле в стволе диаметром около 100 мм, но для регистрации этого режима понадобится ствол длиной не менее 20 м.

Экспериментальные данные по скорости детонации, давлению на фронте детонационной волны и размеру детонационной ячейки в переобогащенных смесях представлены на рис. 8, 9 и 10 соответственно. Для сравнения на рис. 8, 9 приведены также результаты расчетов с использованием упомянутого выше компьютерного кода, основанного на теоретической модели, изложенной в [16].

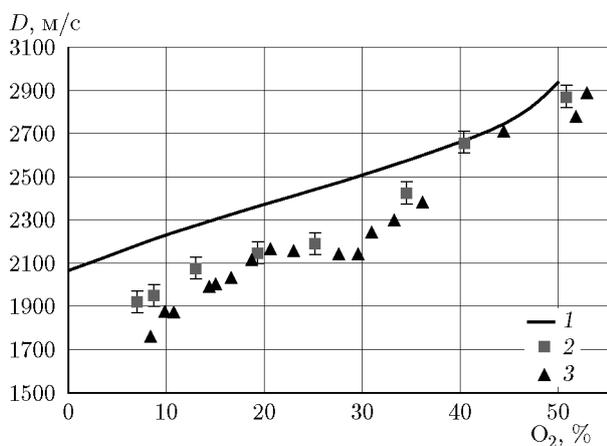


Рис. 8. Зависимость скорости детонации от содержания кислорода в ацетиленокислородной смеси (диаметр ствола ИГДА 26 мм):

1 — расчет по [16], 2 — эксперимент, 3 — данные [21]

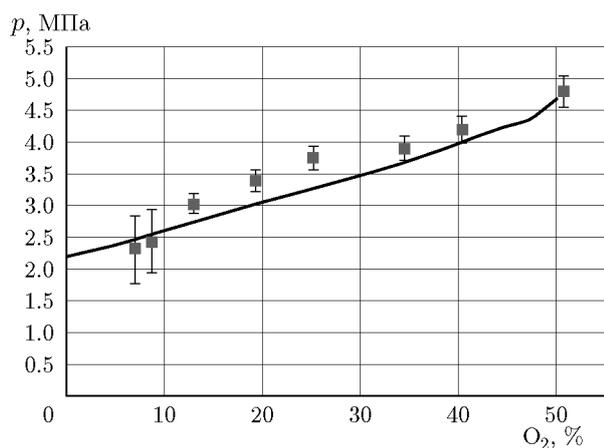


Рис. 9. Зависимость давления в детонационной волне от содержания кислорода во взрывчатой смеси (диаметр ствола ИГДА 26 мм):

линия — расчетное давление в точке Чепмена — Жуге, точки — эксперимент

Как видно на рис. 8, отличие расчетных данных от экспериментальных по скорости детонации не превышает 5 % при содержании кислорода в смеси более 30 %, когда еще нет существенной конденсации углерода, а размер ячейки (см. рис. 10) существенно меньше диаметра ствола. Однако в диапазоне 20 ÷ 30 %, где ячейка все еще меньше диаметра ствола, появляется заметное отклонение, связанное с интенсивной конденсацией углерода [21]. В экспериментальной зависимости скорости детонации фиксируется явное плато, не отражаемое расчетом. По-видимому, расчетная модель [16]

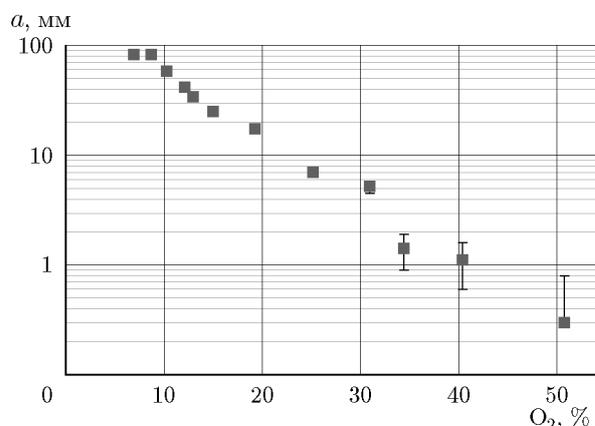


Рис. 10. Зависимость размера детонационной ячейки от содержания кислорода во взрывчатой смеси (диаметр ствола ИГДА 26 мм)

не улавливает особенностей, связанных с интенсификацией конденсации углерода в ПД. И заметно более сильное (около 15 %) отклонение экспериментальной скорости от расчетной в околопредельных режимах, скорее всего, связано с отсутствием в расчетах, проведенных по модели [16] с мгновенной химической реакцией, учета теплотерь в стенки ствола, которые становятся заметными в спиновых режимах детонации [26].

Расчет давления неплохо согласуется с экспериментом вдали от пределов детонации, когда размер ячейки существенно меньше диаметра ствола (содержание кислорода более 30 %). А в зоне плато скорости детонации в диапазоне содержания кислорода 20 ÷ 30 % также заметно отклонение по давлению (см. рис. 9). Вполне закономерен сильный разброс экспериментальных значений давления в режимах около пределов детонации, поскольку из-за сильной кривизны переднего фронта двух- и одноголового спина давление на фронте в различных его точках может различаться в разы, что обуславливает большой разброс измеряемых значений в зависимости от места измерения.

В экспериментах с возбуждением детонации зарядом-бустером для каждой смеси определялся минимальный размер бустера, который увеличивался по мере уменьшения содержания кислорода. Результаты экспериментов для ствола диаметром 26 мм представлены на рис. 11.

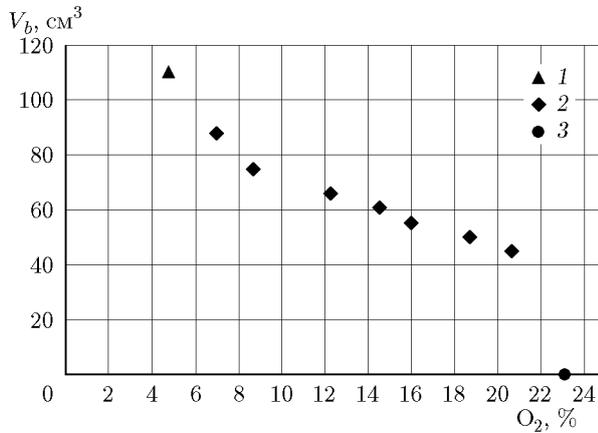


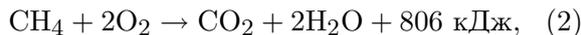
Рис. 11. Зависимость объема бустера от содержания кислорода во взрывчатой смеси (диаметр ствола ИГДА 26 мм):

1 — галопирующая детонация, 2 — спиновая детонация, 3 — прямое инициирование свечой зажигания

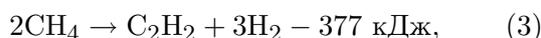
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показывают, что стабильное инициирование детонации ацетиленокислородных смесей с малым содержанием кислорода при атмосферном давлении требует применения достаточно больших бустерных зарядов. По этой причине свести выброс CO до нуля в технологии получения водорода путем детонационного разложения ацетилена с использованием бустера невозможно.

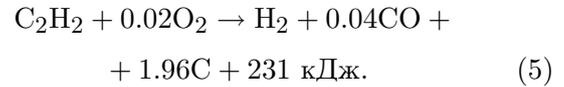
Рассмотрим характеристики ИГДА со стволом диаметром 104 мм, в котором можно инициировать детонацию в смеси $C_2H_2 + 0.02O_2$. Как указано выше, для инициирования детонации в данном случае необходим бустерный заряд из эквимольной смеси длиной 114 см. Аналогично [1] будем сравнивать технологию прямого сжигания метана, описываемую уравнением



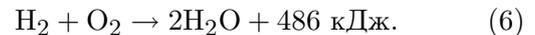
с предложенной здесь технологией, в которой сначала путем разложения метана в низкотемпературной плазме получают ацетилен [11, 12, 27] по реакции



а затем в ИГДА путем детонационного сжигания полученного ацетилена генерируют водород и НДУ. Реакции в стволе ИГДА описываются для бустерного и основного зарядов уравнениями



Согласно (2) при сжигании одного моля метана в атмосферу выбрасывается один моль CO_2 . А согласно (3) разложением в плазме из двух молей метана получают один моль ацетилена и три моля водорода. Таким образом водород генерируется уже на стадии получения ацетилена. Пользуясь уравнениями (4) и (5), можно для заданной длины ствола определить количество производимого монооксида углерода и НДУ в расчете на один моль исходного сырья — метана. Что касается водорода, то независимо от длины ствола и используемой рабочей смеси из одного моля метана в результате его плазменного разложения с получением ацетилена и последующего детонационного разложения ацетилена образуется два моля водорода. Результаты расчетов приведены в таблице. Там же указан тепловой эффект E рассмотренной технологической цепочки с учетом сжигания полученного водорода по реакции



Кроме того, в таблице приведен коэффициент снижения углеродного следа K , определяемый как отношение числа молей выбрасываемого CO_2 при сжигании одного моля метана к числу молей CO, генерируемого при детонации бустерного и основного зарядов в стволе ИГДА. Также в последней колонке даны значения коэффициента снижения теплового эффекта N , показывающего, во сколько раз меньше выделяется тепла в технологической цепочке, описываемой уравнениями (3)–(6), по сравнению с теплом, получаемым при сжигании одного моля метана в соответствии с уравнением (2).

Из таблицы видно, что технология, включающая в себя получение из метана ацетилена и его последующее детонационное разложение, по тепловому эффекту почти в два раза уступает технологии прямого сжигания метана. Преимущество же «водородной» технологии состоит в значительном снижении углеродного следа и в получении твердофазного углерода в виде НДУ, который востребован в электротехнике, электронике и других отраслях промышленности. Например, при использовании ИГДА

Количество генерируемого монооксида углерода, НДУ и тепловой эффект в расчете на один моль исходного сырья — метана

L , см	СО, моль	НДУ, моль	E , кДж	K	N
200	0.42	0.58	458	2.4	1.76
300	0.25	0.75	439	3.9	1.84
400	0.19	0.81	432	5.4	1.87
500	0.15	0.85	427	6.7	1.89
600	0.12	0.88	425	8.0	1.90
700	0.11	0.89	423	9.2	1.91
800	0.10	0.90	422	10.4	1.91
900	0.09	0.91	421	11.4	1.91
1000	0.08	0.92	420	12.4	1.92
$L \gg L_b$	0.02	0.98	413	50.0	1.95

Примечания. L — длина ствола ИГДА диаметром 104 мм, L_b — длина бустерного заряда (114 см), K — коэффициент снижения углеродного следа, N — коэффициент снижения теплового эффекта.

со стволом длиной 10 м, что вполне приемлемо для промышленной установки, углеродный след снижается более чем в двенадцать раз, а количество производимого НДУ составляет 0.92 моль на 1 моль C_2H_4 .

Производительность ИГДА зависит от системы газопитания. В наших экспериментах применялся газораспределитель от установки детонационного напыления CCDS2000, устройство которого описано в [21], обеспечивающего подачу газовой смеси в объеме до 10 л/с. При такой производительности время заполнения ствола длиной 10 м и диаметром 104 мм составляет 8.5 с и ИГДА может совершать около 420 выстрелов в час. Расход ацетилен за один выстрел составляет 3.21 моль, соответственно расход ацетилена будет 1348 моль/ч. Отсюда следует, что производительность ИГДА по водороду составляет 1348 моль/ч (2.7 кг/ч), по НДУ 2482 моль/ч (29.8 кг/ч).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований получены новые экспериментальные данные о параметрах детонации ацетиленокислородных смесей с малым содержанием кислорода вблизи верхнего предела детонации, характеризуемого спиновым режимом. В экспериментах использовались стволы диаметром и длиной 14 мм и 5 м; 26 мм и 5 м; 46 мм и 2 м; 104 мм и 2 м. На стволе диаметром 26 мм параметры детонации

изменялись в широком диапазоне содержания кислорода, от эквимолярной смеси (50 % O_2) до верхнего предела (7 % O_2). Проведено сравнение экспериментальных данных с расчетными. Для стволов диаметром 14, 46 и 104 мм на верхнем пределе детонации содержание кислорода составляло соответственно 12.3, 5 и 2 %. Инициирование детонации на предельных режимах возможно только с применением бустерных зарядов из эквимолекулярной смеси достаточно большого объема, равного 71, 88, 487 и 9684 cm^3 для стволов диаметром 14, 26, 46 и 104 мм соответственно.

Применительно к водородной энергетике рассмотрена технологическая цепочка метан \rightarrow ацетилен \rightarrow водород + наноразмерный детонационный углерод и сделана оценка производительности ИГДА со стволом диаметром 104 мм и длиной 10 м. Аппарат может производить до 2.7 кг водорода и 29.8 кг НДУ в час. Данная технологическая цепочка позволяет снизить более чем в 12 раз углеродный след по сравнению с традиционным сжиганием метана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shtertser A. A., Ulianitsky V. Yu., Rybin D. K., Batraev I. S., Prokhorov E. S., Vlaskin M. S. Production of hydrogen and carbon black by detonation of fuel-rich acetylene-oxygen mixtures // Int. J. Hydrogen Energy. — 2022. — V. 47, N 30. — P. 14039–14043. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.164.

2. **Pat. US N 2690960.** Detonation process of making carbon black / Kistiakovskiy G. V., Halsey G. D., Malin M. E., Knight H. T. — Patented Oct. 5, 1954.
3. **Кнорре В. Г., Снегирева Т. Д., Текунова Т. В., Чулков А. В.** Исследование термического разложения ацетилена и свойств образующейся сажи в условиях бомбы постоянного объема // Физика горения и взрыва. — 1972. — Т. 8, № 4. — С. 532–535.
4. **Кнорре В. Г., Копылов М. С., Теснер П. А.** Образование сажи при детонации ацетилена // Физика горения и взрыва. — 1974. — Т. 10, № 5. — С. 767–771.
5. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Acetylene.** — Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2012. — DOI: 10.1002/14356007.a01.097.pub4.
6. **Вынту В.** Технология нефтехимических производств / под ред. В. И. Исангулянц. — М.: Химия, 1968.
7. **Bian Z. F., Zhong W. Q., Yang Y., Wang Z. G., Jiang B., Kawi S.** Dry reforming of methane on Ni/mesoporous- Al_2O_3 catalysts: effect of calcination temperature // Int. J. Hydrogen Energy. — 2021. — V. 46, N 60. — P. 31041–31053. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.064.
8. **Порсин А. В., Куликов А. В., Амосов Ю. И., Рогожников В. Н., Носков А. С.** Синтез ацетилена при пиролизе метана на вольфрамовой нити // Теорет. основы хим. технол. — 2014. — Т. 48, № 4. — С. 426–433. — DOI: 10.7868/80040357114040113.
9. **Гарифзянова Г. Г.** Некоторые аспекты получения ацетилена из метана с использованием низкотемпературной плазмы // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 2008. — Т. 51, № 11. — С. 98–100.
10. **Пат. РФ 2575007.** Способ получения ацетилена из метана / Лавренов А. В., Булучевский Е. А., Лихолобов В. А., Попов М. П., Бычков С. Ф., Немудрый А. П., Ляхов Н. З. — Опубл. 10.02.2016. — Бюл. № 4.
11. **El-Shafie M., Kambara S., Hayakawa Y.** Hydrogen production technologies overview // J. Power Energy Eng. — 2019. — V. 7, N 1. — P. 107–154. — DOI: 10.4236/jpee.2019.71007.
12. **Petitpas G., Rollier J.-D., Darmon A., Gonzales-Aguilar J., Metkemeijer R., Fulcheri L.** A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies // Int. J. Hydrogen Energy. — 2007. — V. 32, N 14. — P. 2848–2867. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.03.026.
13. **Манжалеи В. И.** О детонации ацетилена вблизи предела // Физика горения и взрыва. — 1975. — Т. 11, № 1. — С. 146–149.
14. **Штерцер А. А., Ульяницкий В. Ю., Батраев И. С., Рыбин Д. К.** Получение наноразмерного детонационного углерода на импульсном газодетонационном аппарате // Письма в ЖТФ. — 2018. — Т. 44, вып. 9. — С. 65–72. — DOI: 10.21883/PJTF.2018.09.46067.17165.
15. **Shtertser A. A., Rybin D. K., Ulianitsky V. Yu., Park W., Datekyu M., Wada T., Kato H.** Characterization of nanoscale detonation carbon produced in a pulse gas-detonation device // Diamond Relat. Mater. — 2020. — V. 101. — 107553. — DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107553.
16. **Прууэл Э. Р., Васильев А. А.** Уравнение состояния продуктов газовой детонации. Учет формирования конденсированной фазы углерода // Физика горения и взрыва. — 2021. — Т. 57, № 5. — С. 74–85. — DOI: 10.15372/FGV20210507.
17. **Ульяницкий В. Ю.** CCDS2000 — оборудование нового поколения для детонационного напыления // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2013. — № 10. — С. 36–41.
18. **Ulianitsky V., Shtertser A., Zlobin S., Smurov I.** Computer-controlled detonation spraying: from process fundamentals toward advanced applications // J. Therm. Spray Technol. — 2011. — V. 20, N 4. — P. 791–801. — DOI: 10.1007/s11666-011-9649-6.
19. **Васильев А. А., Николаев Ю. А., Ульяницкий В. Ю.** Критическая энергия инициирования многофронтовой детонации // Физика горения и взрыва. — 1979. — Т. 15, № 6. — С. 94–104.
20. **Ульяницкий В. Ю.** Замкнутая модель прямого инициирования газовой детонации с учетом неустойчивости. I. Точечное инициирование // Физика горения и взрыва. — 1980. — Т. 16, № 3. — С. 101–113.
21. **Батраев И. С., Васильев А. А., Ульяницкий В. Ю., Штерцер А. А., Рыбин Д. К.** Исследование газовой детонации переобогащенных смесей углеводородов с кислородом // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 2. — С. 89–97. — DOI: 10.15372/FGV20180210.
22. **Васильев А. А., Пинаев А. В.** Образование углеродных кластеров в волнах горения и детонации газовых смесей // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 81–94.
23. **Ульяницкий В. Ю., Штерцер А. А., Батраев И. С.** Исследование детонации газового топлива на основе метилацетилена и аллена // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 2. — С. 118–124.
24. **Седов Л. И.** Методы подобия и размерности в механике. — М.: Наука, 1972.
25. **Ульяницкий В. Ю.** Исследование галопирующего режима газовой детонации // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 1. — С. 118–124.

26. **Ульяницкий В. Ю.** Экспериментальное исследование объемной структуры спиновой детонации // Физика горения и взрыва. — 1980. — Т. 16, № 1. — С. 105–111.
27. **Dinh D. K., Lee D. H., Song Y.-H., Jo S., Kim K.-T., Iqbal M., Kang H.** Efficient methane-to-acetylene conversion using low-current arcs // RSC Adv. — 2019. — V. 9. — P. 32403–32413. — DOI: 10.1039/c9ra05964d.

Поступила в редакцию 18.04.2022.

После доработки 11.05.2022.

Принята к публикации 25.05.2022.
