



Рис. 2.

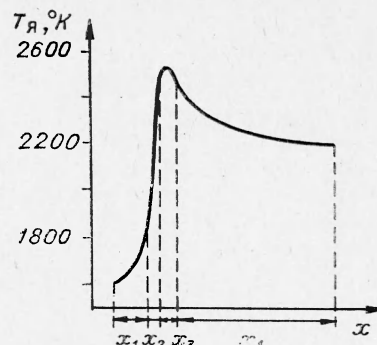


Рис. 3.

На рис. 1 представлена фотография процесса горения смеси титан-углерод в ультрафиолетовой области спектра. Запись (рис. 2) получена при фотометрировании негатива по высоте образца. Полученные экспериментальные результаты позволили представить распределение яркостной температуры по волне синтеза (рис. 3).

Ширина той части зоны подогрева, где температура возрастает от 1600 до 1820° К, составляет 2,9 мм. После этого участка ( $x_1$ ) наблюдается резкий скачок температуры до 2450° К (зона  $x_2$  равна 1 мм), очевидно, здесь происходит агрегатное изменение вещества (температура плавления титана равна 2000° К). К этой зоне примыкает область ( $x_3$ ) максимальных значений температуры в волне (2450—2530° К). Ширина этой зоны 1,7 мм. Далее следует участок  $x_4$ , характеризующийся неравномерным температурным спадом, где происходит процесс догорания. Часть зоны  $x_4$ , где температура падает до 2150° К, составляет 13,5 мм. Оценены также локальная и температурная неоднородность этой зоны. Средние значения  $\Delta T$  и  $\Delta x$  составляют соответственно 40° и 400 мк.

Таким образом, волна синтеза представляет собой совокупность зон, имеющих определенные размеры и характеризующиеся различными значениями температуры.

Поступила в редакцию  
4/1 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин, Докл. АН СССР, 1972, 206, 4, 905.

УДК 541.128.532.529(547.211+546.21)547.314.2

### САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПРИ СМЕШЕНИИ ПОДОГРЕТЫХ МЕТАНА И КИСЛОРОДА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОЦЕССАМ ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТИЛЕНА И КОНВЕРСИИ МЕТАНА

А. М. Коваливнич, М. А. Гликин, Л. И. Нужда

(Рубежное)

Предварительное смешение подогретых до высокой температуры метана с кислородом является неременным условием производства ацетилена, окиси углерода и водорода, так как только в этом случае обеспечивается приемлемый выход целевых продуктов в результате реак-

ций неполного горения. Смеси метана и кислорода всегда находятся внутри области взрываемости [1—3] и, следовательно, способны самовоспламениться. Для исключения загорания гомогенная газовая смесь должна поступить в реакционную зону раньше, чем закончится период индукции [3, 4]. Улучшение технико-экономических показателей требует проведения процессов при повышенных давлении и температуре предварительного подогрева исходных газов [5—8]. При этом изменяются условия воспламенения метано-кислородных смесей и, следовательно, технологические и конструктивные характеристики смесителей. Для принятия обоснованных решений по оформлению эффективных процессов необходимы знания ряда физико-химических закономерностей предпламенных реакций метана с кислородом.

Систематические исследования условий воспламенения метано-кислородных смесей, проведенные на ряде установок и различными методами, позволили получить в данной работе некоторые математические зависимости, описывающие влияние температуры, давления и состава смеси на воспламеняемость исследуемых газов.

В результате обработки экспериментальных данных, полученных статическим методом исследования для отношения кислорода к метану ( $O_2/CH_4=0,65$ ), выведено следующее уравнение для расчета периода индукции воспламенения:

$$\tau_i = 0,55 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{7650}{T}\right) p^{-1}, \quad (1)$$

где  $\tau_i$  — период индукции, с;  $p$  — давление, ат;  $T$  — температура, °К. У метано-кислородных смесей, близких к верхнему пределу взрываемости, эффективный порядок реакции равен единице ( $n_{эф}=1$ ), а величина эффективной энергии активации ( $E_{эф}$ ) равна 15 ккал/моль. Экспериментально установлено, что добавка 8÷10 об. % гомологов метана  $C_3H_8$  и  $i-C_4H_{10}$  к данной смеси снижает  $E_{эф}$  до 8÷9 ккал/моль в исследуемом диапазоне температур (600÷800°С).

Влияние давления на минимальную температуру самовоспламенения ( $T_{св}$ ) для смеси с соотношением  $O_2/CH_4=0,65$  и при максимально большом периоде индукции выражается уравнением

$$T_{св} = 459 \exp\left(\frac{0,25}{p}\right). \quad (2)$$

Эта зависимость получена в интервале давлений  $1 \leq p \leq 6$  ат.

На основании методик исследования [9, 10] получены математические модели для области воспламенения метано-кислородных смесей при атмосферном давлении, позволяющие адекватно описать зависимость температуры воспламенения от состава метано-кислородной смеси и периода индукции в достаточно широком диапазоне изменения независимых факторов:  $0,6 \leq \tau_i \leq 3$  с;  $5 \leq CH_4$  об. %  $\leq 65$ : до стехиометрии

$$T_1 = 604,36 - 10,54 \left(\frac{[CH_4] - 18}{6}\right) + 25,75 \left(\frac{\tau_i - 1,8}{0,6}\right) + 1,03 \left(\frac{[CH_4] - 18}{6}\right) + 7,41 \left(\frac{\tau_i - 1,8}{0,6}\right)^2, \quad (3)$$

выше стехиометрии

$$T_2 = 623 + 25,86 \left(\frac{[CH_4] - 48}{9}\right) - 34,14 \left(\frac{\tau_i - 1,8}{0,6}\right) + 4,93 \left(\frac{[CH_4] - 48}{9}\right)^2 + 5,93 \left(\frac{\tau_i - 1,8}{0,6}\right)^2 - 4,94 \left(\frac{[CH_4] - 48}{9}\right) \left(\frac{\tau_i - 1,8}{0,6}\right). \quad (4)$$

Таблица 1

Допустимое время пребывания реакционной смеси в объемном смесителе при атмосферном давлении

Температура смеси, °С	Наличие гологов метана в смеси C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> и i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , об. %	S/V, см <sup>-1</sup>	Время смешения, t · 10 <sup>3</sup> , с
600	5	0,15	55*
		0,5	18
	10	0,15	3
		0,5	1
800	5	0,15	6,9
		0,5	2,3
	10	0,15	1,2
		0,5	0,4
1000	5	0,15	2,1
		0,5	0,72
	10	0,15	0,15
		0,5	0,05

\* Технологический стандарт.

Таблица 2

Максимально возможный разогрев метано-кислородной смеси за счет предпламенных реакций (O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=0,65, α=1,37 для цилиндра)

Температура, °С	Количество гологов метана C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> и i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , об. %	ΔT, °С
600	0	70
	5	77
	10	86
800	0	106
	5	129
	10	136
1000	0	151
	5	168
	10	189

Анализ уравнений (3) и (4) показывает, что минимальная температура самовоспламенения соответствует смеси стехиометрического состава.

Использование динамического метода исследования позволило установить экспериментально каталитическое влияние поверхности стали Х18Н10Т, являющейся конструкционным материалом при изготовлении смесителей на воспламеняемость метано-кислородных смесей. С увеличением соотношения поверхности смесителя к его объему (S/V) наблюдалось уменьшение периода индукции и эффективной энергии активации.

Знание кинетических характеристик реакционных смесей позволило рассчитать технологические параметры смесителей для интенсификационного процесса получения ацетилена (табл. 1).

Из уравнения (1) и табл. 1 следует, что осуществить гомогенное смешение метана и кислорода, нагретых до температуры 800°С и выше, в объемных смесителях не представляется возможным. В связи с этим целесообразно осуществить смешение в условиях, исключающих разогрев реакционной смеси до истинной температуры самовоспламенения (T<sub>ист</sub>),

$$T_{\text{ист}} = T_0 + \Delta T,$$

где  $\Delta T = \alpha \frac{RT_0^2}{E_{\text{эф}}}$  — характеристический интервал предвзрывного разогрева [11].

В условиях, близких к промышленным, определена энергия активации предпламенных реакций метано-кислородных смесей и рассчитана величина характеристического интервала ΔT (табл. 2). Большое (>100°С) превышение истинной температуры самовоспламенения над начальной температурой смеси позволяет исключить разогрев ее путем

ввода некоторого количества хладагента и совмещения смешения с теплообменом.

Расчеты показывают, что при использовании теплообменника — смесителя неподогретые метан или кислород в количестве 5—7%, равномерно распределенные в зоне смешения, существенно увеличивают период индукции.

Другим путем предотвращения преждевременного воспламенения в псевдосжиженном слое огнеупорного материала. Это исключает возникновение стационарного пламени в зоне смешения даже при температуре реагентов 950—1000°С и позволяет приготовить реакционную смесь. Экспериментально установлено, что при этой температуре метан не воспламеняется при смешении с кислородом ( $O_2/CH_4=0,6$ ) во взвешенном слое полидисперсной фракции корундовых шариков диаметром 0,3÷0,6 мм и эмульсионном (однородном) режиме кипения.

Поступила в редакцию  
10/XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Антонов, А. С. Лapidус. Производство ацетилена. М., «Химия», 1970.
2. В. И. Атрощенко и др. Курс технологии связанного азота. М., «Химия», 1969.
3. М. А. Гликин, А. М. Коваливнич и др. Тр. ГИАП, Химия и технология продуктов органического синтеза. Вып. XVI. М., 1972.
4. H. Sachsse, E. Bartholome. Deheme Monog., 1954, В., 24, 283—290, 9, 39.
5. Н. П. Федоренко. Вопросы экономики промышленности органического синтеза. М., «Наука», 1967.
6. Я. С. Казарновский, Д. П. Алейнов. Химия и технология продуктов органического синтеза. Тр. ГИАП, вып. XVII, М., 1968.
7. В. У. Шевчук. Хим. пром., 1968, 2, 92.
8. А. В. Степанов, В. Ф. Стадник, Н. И. Сульжик. Хим. пром., 1971, 5.
9. А. М. Коваливнич, М. А. Гликин. Техническая и экономическая информация. Серия «Охрана труда и техника безопасности. Очистка сточных вод и отходящих газов в хим. промышл.», НИИТЭХИМ, вып. 2, 1970.
10. Э. Э. Рафамс-Ламарка, В. Г. Николаев. Некоторые методы планирования и математического анализа биологических экспериментов. Киев, «Наукова физика», 1971.
11. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.

УДК 541.427.6 : 126

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

А. Е. Фогельзанг, В. Я. Аджемян, Б. С. Светлов

(Москва)

Горение большинства взрывчатых веществ (ВВ) распространяется за счет реакции взаимодействия окисляющей и горючей частей молекулы. Однако существуют вещества, например эндотермические соединения, не содержащие окислителя, горение которых протекает по несколько иному механизму — за счет энергии, выделяющейся при их распаде. До настоящего времени горение таких соединений практически не изучалось. В этой связи представляло интерес исследовать соли диазония, являющиеся типичными представителями взрывчатых соединений ука-