

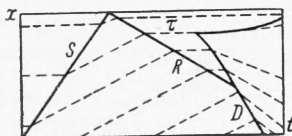
ДЕТОНАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА

Р. И. Солоухин

(Новосибирск)

В работе изучены особенности распространения ударных волн, вызывающих крекинг ацетилена. Определены условия возникновения и некоторые характеристики реакции, инициируемой ударной волной. Рассмотрена структура волны детонации.

Изучение распространения ударной волны в среде, способной к химической реакции с положительным тепловыделением, связано с определением условий возникновения и особенностей распространения волн детонации в такой среде. Поддерживаемая горением ударная волна обеспечивает высокую температуру газа, необходимую для осуществления химической реакции за ее фронтом.



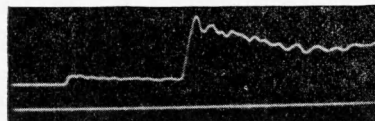
Фиг. 1. Схема образования детонации

Характер протекания реакции в адиабатически нагретом газе [1,2] определяет структуру фронта детонационной волны. Так, если энергия активации реакции достаточно велика, основное тепловыделение должно происходить в конце зоны химической реакции, причем период индукции может составлять более 90% времени реагирования. В течение периода индукции термодинамические параметры газа мало отличаются от их величины за фронтом ударной волны, распространяющейся по данному газу со скоростью детонации.

Температура за фронтом такой волны обычно значительно выше температуры самовоспламенения газа в статических условиях. Так, например, температура воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом при адиабатическом нагреве составляет около 800°K, а температура за ударной волной равна 1820°K.

Высокая чувствительность химической реакции к изменениям температуры и протяженная зона непрореагировавшего вещества, нагретого до очень высокой температуры, приводят к неустойчивости зоны реакции в детонационной волне [3,4], что ведет к деформации одномерной зоны реакции под действием местных изменений давления. Подобная неустойчивость наблюдается в виде колебательного режима детонации, особенно характерно выраженного в случае медленно реагирующих смесей или при небольших начальных давлениях (спиновая детонация). Появление колебаний не позволяет наблюдать на опыте одномерную зону химической реакции за ударной волной для большинства газовых смесей.

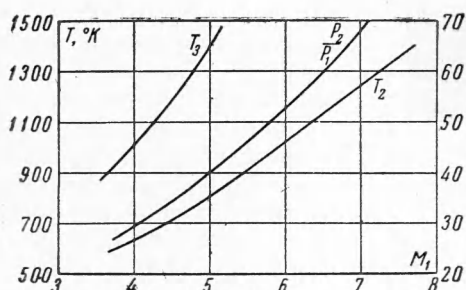
В случае реакции с небольшими значениями энергии активации можно ожидать существование одномерной зоны реакции за ударной волной. В настоящей работе рассматривалась реакция термического разложения (крекинга) чистого ацетилена. По существующим оценкам [5] энергия активации разложения ацетилена может составлять величину от 10 до 33 ккал/моль.



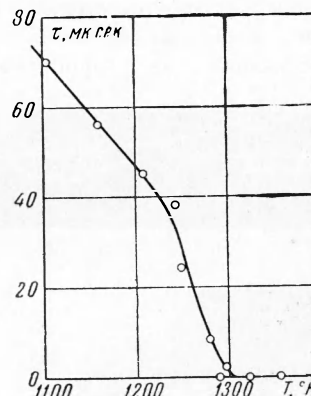
Фиг. 2. Осциллограмма давления процесса. Метки времени 20 мксек

1. Определение температуры воспламенения. Опыты по определению температуры газа, необходимой для инициирования химической реакции, выполнялись на ударной трубке квадратного сечения 50×50 см, длиной около четырех метров. Схема процесса показана на фиг. 1 в виде развертки пути падающей ударной волны S и отраженной волны R во времени. Скорость волны S и давление за ее фронтом регистрировались с помощью импульсных пьезодатчиков давления (фиг. 2). Скорость отраженной от стенки ударной волны R и ее переход в детонацию определялись с помощью развертки свечения процесса на вращающуюся пленку. Контроль за ходом химической реакции осуществлялся с помощью фотоумножителя, регистрировавшего излучение нагретого газа в области максимума свечения углеродной серии Свана $\lambda = 5120 \text{ \AA}$ через монохроматический интерференционный светофильтр. Сигналы фотоумножителя и датчика давления записывались импульсным двухлучевым осциллографом типа ОК-25.

Для определения термодинамических параметров газа за ударными волнами S и R проводилось численное решение газодинамических уравнений сохранения массы, импульса и энергии в предположении отсутствия химической реакции. Результаты расчета для волны S показаны



Фиг. 3. Расчет параметров за фронтом ударных волн в ацетилене



Фиг. 4. Зависимость периода задержки от температуры

на фиг. 3. На фиг. 4 приведены результаты измерений времени задержки взрыва и перехода в детонацию τ за волной R для ударных волн различной интенсивности. Как видно из графика, температурный интервал воспламенения составляет $1190-1310^\circ\text{K}$, а при температуре свыше 1300°K задержка воспламенения практически отсутствует.

Указанная зависимость периода задержки от температуры позволяет оценить энергию активации реакции в начальной стадии из соотношения:

$$E = R \frac{d \ln(1/\tau)}{d(1/T)} = 10\,300 \frac{\text{кал}}{\text{мол}}$$

2. Волна детонации. На фиг. 5 показана типичная развертка свечения газа при образовании волны детонации после отражения волны S от стенки. Развертка сделана на вращающуюся пленку через щель, параллельную оси трубки. На снимке ясно видно образование центра реакции, сопровождаемое интенсивным свечением. После слияния сильного свечения с фронтом волны R достигается скорость детонации. Величина скорости детонации определяется как сумма измеренной из развертки скорости отраженной волны и вычисленной скорости набегающего потока, созданного падающей волной. Среднее значение скорости детонации при давлении $p_2 = 0,6-1,0 \text{ атм}$ перед фронтом отраженной волны и $T_2 = 800-1100^\circ\text{K}$ составляет 2320 м/сек . Принимая $\bar{\gamma}^2 = 1,16$, можно оценить скорость детонации, зная тепловой эффект реакции ($53,3 \text{ ккал/моль}$),

$$D = \sqrt{2q(\bar{\gamma}^2 - 1)} = 2440 \text{ м/сек}$$

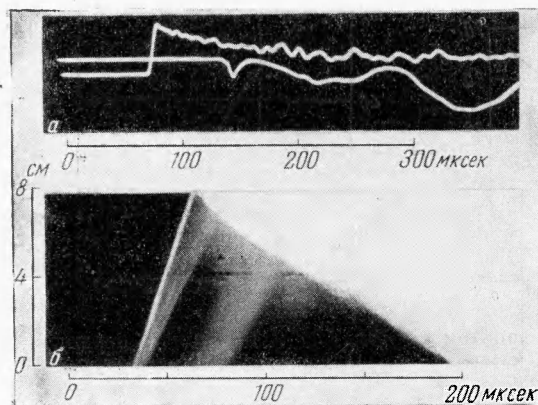
Как показывают осциллограммы давления (фиг. 2), за фронтом отраженной волны давление значительно выше, чем за фронтом детонационной волны, и равно давлению за фронтом ударной волны, распространяю-



Фиг. 5. Развертка процесса образования детонации

щейся со скоростью детонации. Дальнейший спад давления находится в соответствии с ростом интенсивности свечения углерода. Оценка протяженности зоны химической реакции дает величину 30—40 мм.

При достаточно сильной падающей ударной волне химическая реакция начинается за ее фронтом. Для ацетилена скорость таких волн при



Фиг. 6, а и б. Фоторазвертка, осциллограмма давления и свечения «перезжатой» волны в ацетиле

начальном давлении 0.01—0.02 атм превышает найденную выше скорость детонации, т. е. наблюдается так называемая перезжатая детонация (2500—2700 м/сек). На фиг. 6 дана развертка свечения такой волны, осциллограмма давления и фотограмма излучения света в области линии $\lambda = 5120 \text{ \AA}$. Для совмещения во времени кривых давления и свечения последнюю следует сдвинуть влево на 70 мксек. Из снимков видно, что за фронтом волны вместе со спадом давления свечения газа нарастает с той же скоростью.

Следует заметить, что в пределах до 20% от начальной величины спад давления существует и за падающей ударной волной в инертном газе, например, в воздухе в аналогичных условиях, что вызвано влиянием трения в пристеночном слое. Однако за ударными волнами в ацетиле, вызывающими его разложение ($T_2 = 1000\text{--}1200^\circ$), спад давления гораздо сильнее, а за перезжатой волной спустя 60—80 мксек давление газа уменьшается наполовину. Начальный выброс на кривой свечения, соответствующий по времени прохождению фронта перезжатой волны, следует отнести за счет неравновесного повышения температуры, характерного для фронта ударных волн в многоатомных газах.

Распространение ударных волн, вызывающих реакцию, непрерывно поддерживалось истекающим газом высокого давления в ударной трубке. Поэтому ответить на вопрос, возможно ли распространение детонации ацетилена без затухания в трубках без дополнительного поджатия, на основании проделанных опытов затруднительно.

Таким образом, в описанных выше опытах можно наблюдать непрерывное и относительно медленное протекание химической реакции за фронтом ударной волны без нарушения одномерности течения за волной в трубке. Причиной этого, на наш взгляд, является малая энергия активации процесса и высокая температура разложения газа (температура за фронтом ударной волны, распространяющейся со скоростью детонации, равна температуре, при которой начинается разложение, 1300° K).

Институт гидродинамики
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступила
15 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. и Компанеев А. С. Теория детонации, М., 1956.
2. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. Изд. АН СССР, 1958.
3. Щелкин К. И. Два случая неустойчивого горения, ЖЭТФ, 1959, 36, 2, 600.
4. Cook M. A., Keyes R. T., Filler A. S. Mechanism of detonation. Trans. Far. Soc. 1956, 52, 3.
5. Hooker W. J. Shock tube studies of acetylene decomposition. Preprints VII Int. Symp. Comb. London, 1958.