

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ЧИСТОМ АЦЕТИЛЕНЕ И СМЕСЯХ С ДРУГИМИ ГАЗАМИ

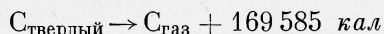
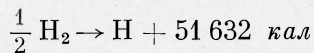
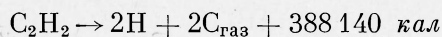
Б. А. Иванов, С. М. Когарко

(Москва)

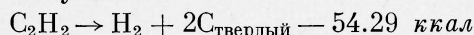
Приводятся результаты экспериментального исследования предельных диаметров распространения пламени в чистом ацетилене в интервале давлений 0,65 — 4 *атм* при температуре 18° С. Обсуждаются возможные причины расхождения полученной зависимости и имеющихся литературных данных. Приводятся результаты аналогичных опытов в закрытых трубах большого объема.

Проводится теоретический расчет температуры пламени распада ацетилена при давлении 1 *атм*, которая с учетом диссоциации водорода и углерода оказалась равной $2980 \pm 50^\circ \text{K}$. Рассматриваются возможные режимы распада, величина энергии и виды иницирования ацетилена. Обсуждается концепция «каскадного взрыва», которая, по мнению авторов, является несостоятельной.

Возможность самопроизвольного распространения пламени распада в чистом ацетилене связана с тем, что при разложении молекулы ацетилена на элементы выделяется большое количество тепла 54,29 *ккал/моль*. Эта величина получается из рассмотрения следующей схемы распада:



Окончательно получаем:



Экспериментально определенная теплота распада ацетилена равна 54,2—58 *ккал/моль*.

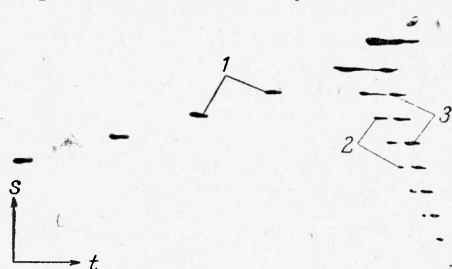
В зависимости от начальных параметров ацетилена, а также от размеров и формы сосуда, в котором он находится, возможны различные типы распада: вспышка, медленное горение (дефлаграция), детонация и воспламенение при отражении ударной волны от преграды.

Если первые три типа распада достаточно подробно изучены [1,2], то последний режим распада, при котором развиваются давления, в сотни раз превышающие начальное, является мало изученным. Остановимся подробнее на этом вопросе.

Воспламенение при отражении ударной волны на торце. В некоторых случаях при распространении пламени по чистому ацетилену, так же как и у двухкомпонентных смесей топлива с кислородом или воздухом, регистрируются на торцах трубопроводов давления, значительно превышающие значения для данных смесей в случае их стационарной детонации. В работах [3,4] показано экспериментально и теоретически, что это связано с так называемым режимом быстрого нестационарного горения, механизм которого состоит в следующем. Перед непрерывно ускоряющимся пламенем образуется ударная волна такой амплитуды, которая недостаточна для воспламенения газа за время его сжатия в проходящей волне. При отражении этой ударной волны от препятствия в непрореагировавшем газе дополнительно скачком повышается температура примерно в два раза и значительно увеличивается плотность. Газ, в котором не

смогла пройти реакция на достаточную глубину при сжатии его в проходящей ударной волне, в условиях отражения той же волны от препятствия воспламеняется. При этом не исключена возможность возникновения детонации в еще непрореагировавшем ударно-сжатом газе у торца трубы.

В работе [3] показано, что в ацетилене режим нестационарного быстрого горения возникает в условиях, где становится уже невозможной стационарная детонация. Так, например, в трубе диаметром 100 мм при длине 20 м предельным начальным давлением, при котором еще осуществляется переход горения в детонацию, является 2.45 *ата*.



Фиг. 1. Фоторегистрация режима нестационарного быстрого горения ацетилена: 1 — след пламени, 2 — след ударной волны, распространяющейся перед фронтом пламени, 3 — след ударной волны, возникшей в результате воспламенения у торца

трубы. Из полученных фоторегистраций (фиг. 1) видно, что пламя на последнем участке трубы непрерывно ускоряется и достигает скорости 800 м/сек (детонация 1920 м/сек). На фиг. 1 в продуктах реакции отчетливо видно два следа ударных волн: волны, распространяющейся впереди зоны реакции, и волны, возникшей от взрыва непрореагировавшей смеси у торца трубы. В опытах при таком режиме горения было зарегистрировано повышение давления у торца, в 656 раз превышающее начальное.

В литературе [2] для объяснения подобных чрезвычайно высоких давлений выдвинута гипотеза «каскадного взрыва». Предполагается, что часть исходного газа превращается в продукты в режиме дефлаграции и происходит плавное повышение давления во всей системе; затем внезапно в оставшемся сжатом газе возникает детонация. Потерями тепла в стенки трубы пренебрегают. При сделанных допущениях расчетом показывается, что чем большая доля газа будет превращена в продукты реакции, тем больше будет давление у торца трубы, т. е. попросту рассчитывается давление отражения детонационной волны для все возрастающих начальных плотностей непрореагировавшего газа. С таким объяснением нельзя согласиться по следующей причине. Механизм перехода горения в детонацию связан с непрерывным ускорением движения фронта пламени и образованием впереди, в еще непрореагировавшем газе, ударной волны. Впереди формирующейся ударной волны давление, плотность и температура газа сохраняют начальное значение. Кроме того, по гипотезе [2] для одного и того же начального давления ацетилена может наблюдаться различное давление детонации в зависимости от места перехода горения в детонацию. Однако опыты показывают [3], что независимо от того, где горение переходит в детонацию — в начале или конце трубы, давление при отражении детонационной волны от торца остается практически постоянным. Внезапный переход от медленно распространяющегося пламени к детонации, без образования ударной волны, невозможен. Поэтому предположение, что в этих условиях режим дефлаграционного горения переходит в детонацию, находится в противоречии со всеми известными экспериментальными и теоретическими положениями теории горения.

При более низком начальном давлении всегда осуществляется режим медленного горения с малым повышением давления у торца трубы. В опытах при начальном давлении, близком к 2.4 *ата*, иногда осуществляется режим быстрого нестационарного горения с чрезвычайно высокими давлениями у торца

Температура распада. Температура пламени распада ацетилена экспериментально не определялась. Однако существуют некоторые приближенные оценки этой величины по давлению взрыва. В связи с тем, что экспериментальные данные по измерению давления взрыва отличаются на 20% и при вычислении температуры горения не учитываются реакции диссоциации водорода и углерода, авторами был проведен теоретический расчет температуры распада ацетилена. При использовании данных по зависимости теплоемкости аморфного углерода от температуры [5] с экстраполяцией их в область высоких температур численным интегрированием была получена энтальпия углерода при различных температурах. Взяв значения упругости пара углерода и теплоты сублимации из работы [6] в предположении, что пар состоит только из молекул C_2 и упругость пара равна суммарной упругости пара молекул C_1 , C_2 , C_3 , и используя коэффициенты диссоциации и значения энтальпии для водорода из [7], обычным методом [8] была вычислена температура распада ацетилена при постоянном давлении 1 *ата*. Предполагалась следующая равновесная реакция:



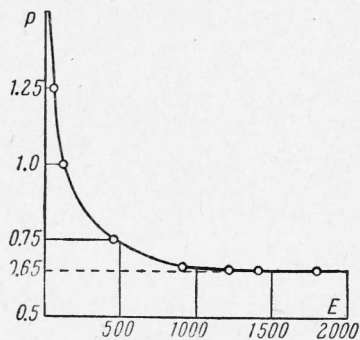
где a , b , c и d вычислялись. Определенная таким образом температура распада оказалась равной $2980 \pm 50^\circ K$. Ввиду большой неопределенности величины упругости пара углерода была сделана еще одна оценка. Использовались максимальные значения упругости пара из работы [5]. В этом случае температура равна $2920 \pm 50^\circ K$.

Предельное давление распространения пламени в чистом ацетилене. Предельное давление распространения пламени определялось в работах [1,2,9] и равно 1.35—1.4 *ата*. Предполагалось, что при давлениях ниже этого значения в ацетилене невозможно самопроизвольное распространение пламени, т. е. в этих условиях ацетилен считался невзрывоопасным. Авторы указанных работ отмечают весьма большую чувствительность ацетилена к величине источника зажигания и возможность понижения предельного давления с увеличением энергии инициирования. Этот факт рассматривается, однако, как нарушение начальных условий и приводится без соответствующего анализа.

Из литературных данных известно, что энергия, необходимая для зажигания чистого ацетилена на предельном давлении 1.4 *ата*, весьма велика (8 дж) и значительно превышает величину энергии зажигания даже предельных топливовоздушных смесей, теплота взрыва которых существенно ниже теплоты распада ацетилена. Кроме того, предельные диаметры труб, в которых возможно распространение пламени распада ацетилена при различных давлениях, также весьма велики. Так, при давлении 1.4 *ата* предельный диаметр равен 60—70 мм, при 2.2 *ата* — 25 мм. Предельные диаметры труб для предельных топливовоздушных смесей при таких давлениях не превышают 1 мм. Из этих данных можно заключить, что ширина зоны химической реакции в ацетилене значительно больше всех известных нам величин зон реакции для взрывчатых газовых смесей. Следовательно, для инициирования разложения чистого ацетилена необходимо применять источники зажигания значительно более мощные, чем применяются обычно для зажигания газовых смесей.

Исходя из вышесказанного, были поставлены эксперименты по определению предельного давления распространения пламени [10]. Опыты проводились в стальной трубе внутренним диаметром 160 мм, длиной 1500 мм, т. е. объемом 30 л. В трубе имелись четыре окна, каждое длиной 250 мм. Регистрация распространения пламени распада ацетилена производилась на фотопленку, закрепленную на вращающемся барабане фоторегистра. Инициирование осуществлялось у одного конца трубы либо

нагреванием и плавлением нихромовой и молибденовой проволоки, либо путем разряда конденсатора через искровой промежуток, либо сжиганием в ацетилене некоторого количества взрывчатой смеси в тонкой резиновой оболочке. Определенное экспериментально предельное давление распространения пламени не зависело от типа инициирования. На фиг. 2 приведена полученная зависимость энергии зажигания (емкостной разряд) от начального давления ацетилена в опыте. Как видно из графика, при начальном давлении 1.6 *ата* энергия зажигания невелика и составляет 1 *дж*. На пределе — 0.65 *ата* значение энергии искры равно 1200 *дж*. При использовании сравнительно сильных источников зажигания (5—8 *дж*) давление оказывается равным 1.35—1.4 *ата*. Таким образом, ранее определенное и многократно приводимое в литературе значение предельного давления распространения пламени соответствует применявшимся источникам инициирования в 5—8 *дж*, но не соответствует абсолютному пределу по давлению.



Фиг. 2. Зависимость необходимой для зажигания энергии искры $E = \frac{1}{2} cu^2$ (дж) от начального давления ацетилена p_0 (ата)

По этим экспериментальным данным зависимости энергии зажигания от начального давления можно приблизительно оценить ширину зоны реакции в ацетилене. При давлении 580 *мм* Hg она оказалась равной примерно 16 *мм*, т. е. значительно большей, чем в обычных взрывчатых газовых смесях. Заметим здесь также следующее. Зажигание ацетилена путем нагревания металлических проволочек является более сложным процессом по сравнению с зажиганием конденсированной искрой. Инициирование нагреванием является существенно временным процессом. Специальные опыты по зажиганию медленным и быстрым нагреванием проволочек показали, что при этом необходимо учитывать как время их собственного прогрева, так и объем, который они могут одновременно нагревать.

Применение для зажигания источников столь большой мощности, так это требуется в случае ацетилена, естественно требует знания и учета их влияния на начальные параметры газа. Если считать, что при зажигании конденсированной искрой тепловой к.п.д. искры в месте разряда равен 15%, то применение источника зажигания мощностью в 1200 *дж* в бомбе емкостью 30 л при 0.7 *ата* дает повышение давления всего на 10 *мм* Hg, или 2% от начального. Были проделаны контрольные опыты по зажиганию чистого ацетилена, когда влиянием источника можно полностью пренебречь.

1. При начальном давлении 1.05 *ата* в трубе ϕ 380 *мм* и длиной 20 *м* (объем 2.5 *м*³) было проведено инициирование ацетилена емкостным разрядом ($E = 500$ *дж*). Пламя прошло через всю трубу со средней скоростью 30 *м/сек*.

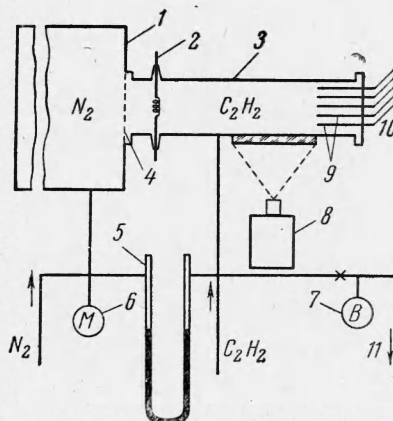
2. При начальном давлении 0.65 *ата* в стальной трубе ϕ 150 *мм* и длиной 6 *м* было получено разложение ацетилена. Энергия зажигания 1200 *дж*. Средняя скорость распространения пламени 10 *м/сек*.

3. При начальных давлениях 0.4, 0.5, 0.55 *ата* в бомбе ϕ 400 *мм* $L = 1000$ *мм*, $V = 125$ л не удалось получить пламени разложения ацетилена при применении источника зажигания с энергией 1800 *дж*.

Таким образом, предельное давление распространения пламени в чистом ацетилене равно 0.65±0.05 *ата*. Это значение давления необхо-

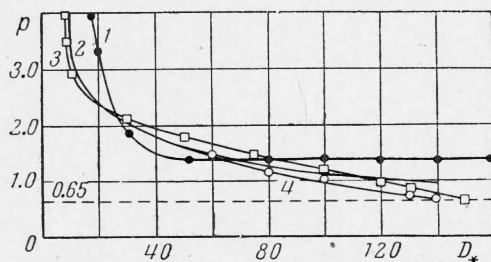
димо учитывать для создания безопасных условий работы с ацетиленом, его хранения и транспортирования.

Критические диаметры распространения пламени. Нами было показано, что в трубе критического диаметра при зажигании у открытого конца пламя распространяется на расстояния 2—3 диаметров трубы, в то время как при зажигании у закрытого конца — на 30—50 диаметров и только затем гаснет. В обоих случаях в процессе эксперимента давление не повышалось. Для чистого ацетилена были определены критические диаметры при давлениях от 0,65 *ата* до 4 *ата*. Опыты проводились на установке, схема которой показана на фиг. 3. Ресивер с азотом имел емкость >120 л. Экспериментальные сосуды — не больше 7 л. В этих условиях максимальное повышение давления в системе в конце горения было не больше 0.10 *ата*. Ресивер с азотом и сосуд с ацетиленом разделялись тонкой полимерной пленкой, которая вы-



Фиг. 3. Схема установки: 1 — ресивер, 2 — электроды зажигания, 3 — экспериментальный сосуд, 4 — разделительная пленка, 5 — дифференциальный манометр, 6 — манометр, 7 — вакуумметр, 8 — фоторегистр, 9 — ионизационные датчики, 10 — к осциллографу, 11 — к насосу

плавлялась перед опытом, создавая открытый конец. Давление в сосудах выравнивалось с помощью дифференциального манометра. Поджигание производилось у «открытого» конца трубы разрядом конденсатора или накаливанием проволоочки. На фиг. 4 представлены полученные экспериментальные данные, а также данные из работ [1,2]. На фиг. 4 нанесены также результаты наших экспериментов при зажигании у закрытого конца в закрытой с обеих сторон экспериментальной трубе (использовались трубы длиной 6 м и диаметром 60, 80, 100, 130, 140 мм). Видно, что значения критических диаметров достаточно хорошо совпадают с данными



Фиг. 4. Критические диаметры D_x (мм) распространения пламени в зависимости от начального давления (*ата*) ацетилена: 1 — данные работы [1], 2 — данные работы [2], результаты настоящей работы, 3 — зажигание у открытого конца, 4 — в закрытых трубах

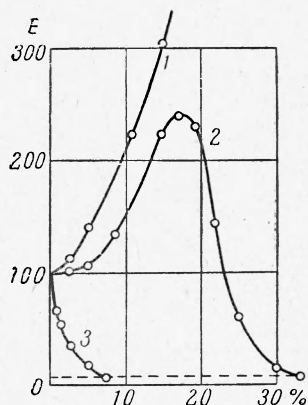
работы [2], но не являются правильными, т. к. во время опыта давление повышалось, а начальная стадия распространения обеспечивалась, как уже говорилось, зажиганием у закрытого конца. Расхождение значений величины критического диаметра при повышенных давлениях (выше 2.2 *ата*), очевидно, объясняется чисто экспериментальными трудностями ввиду очень сильной зависимости предельного давления от диаметра трубы.

Верхние концентрационные пределы распространения пламени

в смесях ацетилена с кислородом, воздухом и азотом при давлении одной атмосферы. В связи с тем, что в чистом ацетилене возможно распространение пламени вплоть до давления 0.65 *ата* большой научный и практический интерес представляет вопрос о реальности существования верхнего концентрационного предела распространения пламени в смеси

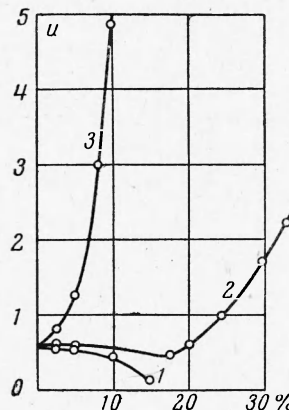
ацетиленом с кислородом и воздухом. По литературным данным [11], концентрация ацетиленом в кислороде на верхнем пределе при давлении 1 *атм* соответствует 87—93%, а в воздухе — 56—75%.

Наши эксперименты показали [12], что верхних концентрационных пределов распространения пламени для смеси ацетиленом с кислородом и воздухом при атмосферном давлении не существует. На фиг. 5 представлена зависимость энергии зажигающей искры от добавки кислорода, воздуха



Фиг. 5. Зависимость необходимой для зажигания энергии E от состава смеси:

- 1 — $C_2H_2 + N_2$
 2 — $C_2H_2 + \text{воздух}$
 3 — $C_2H_2 + O_2$



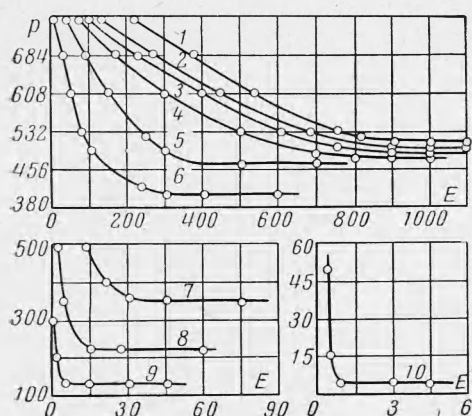
Фиг. 6. Зависимость средней скорости U (м/сек) распространения пламени от состава, в %:

- 1 — $C_2H_2 + N_2$
 2 — $C_2H_2 + \text{воздух}$
 3 — $C_2H_2 + O_2$

и азота к ацетилену при $P = 1 \text{ атм}$. Из графиков видно, что добавление кислорода непрерывно понижает энергию, необходимую для зажигания. При 8% кислорода смесь легко зажигается индукционным разрядом от катушки Румкорфа ($E \approx 1 \text{ дж}$). В смеси ацетиленом с воздухом при содержании воздуха до 23,5% необходимая для зажигания энергия искры больше, чем для чистого ацетиленом. При 33% воздуха смесь зажигается от катушки Румкорфа. Разбавление ацетиленом азотом приводит к непрерывному повышению энергии зажигания и при 20% азота смесь невозможно зажечь при энергии искры в 1200 *дж*. Своеобразное изменение энергии зажигающей искры от содержания воздуха в смеси объясняется тем, что на начальном участке кривой действия азота воздуха как разбавителя превалирует над кислородом, облегчающим воспламенение. При содержании в смеси воздуха до 10% экспериментальный ход кривой хорошо соответствует расчетному, полученному из двух других графиков.

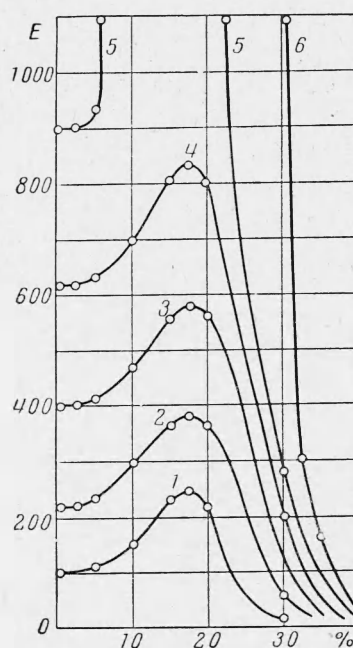
В опытах при определении величины энергии зажигания одновременно производилась фоторегистрация распространения пламени. На фиг. 6 приведены в виде графиков зависимости средних значений видимой скорости распространения пламени на участке 600 *мм* от источника зажигания от процентного содержания добавки. Из приведенных на фиг. 5 и 6 графиков можно сделать важное практическое заключение о том, что небольшие добавки кислорода к ацетилену делают эту смесь более опасной, чем чистый ацетилен, в то время как добавки воздуха (до 23,5%) делают эту смесь менее опасной по сравнению с чистым ацетиленом. Из графика фиг. 5 легко также усмотреть следующее. Определенные ранее значения верхних концентрационных пределов ацетиленом с кислородом и воздухом соответствуют энергии инициирования, обычно применяемой для зажигания ацетиленом и его смесей (плавление и пережигание проволочек).

Концентрационные пределы распространения пламени в смеси ацетилена с воздухом в зависимости от начального давления. Авторами были проведены эксперименты по определению концентрационных пределов распространения пламени в смеси ацетилена с воздухом в зависимости от начального давления [13]. Работать с одним фиксированным источником зажигания, который обеспечивает воспламенение самой труднозажигаемой смеси на предельном давлении во всем интервале давлений и концентраций в случае смеси ацетилен — воздух оказывается невозможным. Это связано с тем, что энергия смеси, начиная с некоторых значений состава и давления



Фиг. 7

Фиг. 7. Зависимость необходимой для зажигания энергии искры от начального давления смеси (мм Hg): 1 — 85% C_2H_2 + 15% возд.; 2 — 90% C_2H_2 + 10% возд.; 3 — чистый ацетилен; 4 — 75% C_2H_2 + 25% возд.; 5 — 70% C_2H_2 + 30% возд.; 6 — 65% C_2H_2 + 35% возд.; 7 — 60% C_2H_2 + 4% возд.; 8 — 50% C_2H_2 + 50% возд.; 9 — 45% C_2H_2 + 55% возд.; 10 — 30% H_2 + 70% возд. + 5% C_2H_2 + 95% возд.



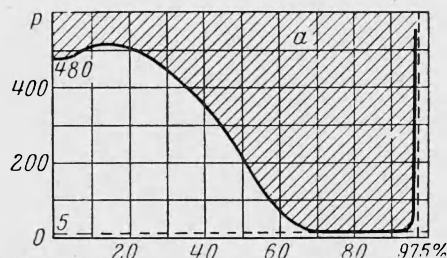
Фиг. 8

Фиг. 8. Зависимость энергии зажигания от состава смеси ацетилен — воздух для различных начальных давлений, *ата*: 1 — 1.0 *ата*, 2 — 0.9 *ата*, 3 — 0.8 *ата*, 4 — 0.7 *ата*, 5 — 0.65 *ата*, 6 — 0.58 *ата*

в тех сосудах, которые могли быть использованы в лабораторных условиях, оказывается сравнимой с величиной энергии зажигания. Поэтому определение концентрационных пределов было проведено по следующей схеме. Для фиксированного состава смеси определялась зависимость энергии зажигания от начального давления в опыте. Такая зависимость имеет плато, по которому легко определяется предельное давление воспламенения для смеси данного состава, и по месту перехода кривой на плато определяется предельная максимальная энергия зажигания, которая обычно называется насыщающей энергией зажигания. По полученным в таких опытах предельным значениям давления можно построить концентрационные пределы распространения пламени в зависимости от давления.

На фиг. 7 приведены указанные зависимости. На фиг. 8 показана зависимость энергии зажигания от состава смеси при различных начальных давлениях. Кривые аналогичны уже описанной кривой 2 на фиг. 2. Максимальная энергия зажигания наблюдается при содержании воздуха в

смеси около 17.5% для всех исследованных давлений. Смесь с содержанием воздуха до 5% и при содержании воздуха около 23% имеет энергию зажигания, равную энергии зажигания чистого ацетилена при том же давлении. Из графиков видно, что как предельное давление распространения пламени, так и энергия зажигания, необходимая при этом давлении, начиная с 23% воздуха, уменьшаются с увеличением содержания воздуха в смеси.



Фиг. 9. Предельное давление (мм Hg): распространения пламени в зависимости от состава смеси ацетилен-воздух *a* — область воспламенения

Из данных фиг. 7 и 8 легко построить зависимость предельного начального давления распространения пламени от состава смеси (фиг. 9). Область, лежащая сверху кривой, называется областью воспламенения или областью, в которой возможно распространение пламени. Область, лежащая ниже кривой, называется областью негорючих составов смеси.

Из приведенного на фиг. 9 графика следует, что при сильном разбавлении ацетилена воздухом характер зависимости предельного давления от состава смеси очень похож на аналогичные зависимости для других горючих смесей. Здесь также существует нижний концентрационный предел распространения пламени, количественно совпадающий с приведенными в литературе значениями [11]. Однако для смеси ацетилена с воздухом отсутствует верхний концентрационный предел, что связано с возможностью распространения пламени в чистом ацетилене. Поэтому левая ветвь указанной кривой, не имеющая асимптоты, не свойственна обычным смесям углеводородов с воздухом или кислородом.

Поступила 29 X 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. R e p p e W. *Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen*, 2, Verlag Chemie, Weinheim, 1952.
2. S a r g e n t H. V. How to design a hazard-free system to handle acetylene. *Chem. Engineering*, 1957, vol. 2, № 64, p. 250.
3. К о г а р к о С. М., Б о р о д у л и н А. А. и др. Исследования распространения зоны химической реакции в ацетиле в трубах большого диаметра. *Хим. пром-сть*, 1962, № 7, стр. 30—35.
4. К о г а р к о С. М. Исследование давления в торце трубы при нестационарном быстром горении. *Ж. техн. физ.*, 1958, т. XXVIII, стр. 2041.
5. С л а в и н с к и й М. П. *Физико-химические свойства элементов*. Металлургиздат, 1952.
6. Н е с м е я н о в А. Н. Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, М., 1961.
7. В у к а л о в и ч М. В. *Термодинамические свойства газов*. Машгиз, 1953.
8. Л ь ю и с Б., Э л ь б е Г. *Горение, пламя и взрывы в газах*. Изд-во иностр. лит., 1948.
9. S c h m i d t G., H a b e r l K. Sicherheitsmaßnahmen beim Zerfall von Acetylen bei niedrigem Druck. *Techn. Überwachung*, 1955, № 12.
10. К о г а р к о С. М., И в а н о в Б. А. О предельном давлении самопроизвольного распространения зоны реакции в ацетиле. Докл. АН СССР, 1961, т. 140, вып. 1.
11. S o w a r d H. F., J o n e s G. W., *Limits of flammability of gases and vapors*. Bureau of Mines. Bulletin 503, 1952.
12. И в а н о в Б. А., К о г а р к о С. М. О верхнем концентрационном пределе распространения пламени в смеси ацетилена с кислородом и воздухом. Докл. АН СССР, 1962, т. 142, вып. 3, стр. 637.
13. К о г а р к о С. М., И в а н о в Б. А., Г р у н и н А. Е. Концентрационные пределы распространения пламени в смеси ацетилена с воздухом. Докл. АН СССР, 1962, т. 145, вып. 6, стр. 1308.