

4. Л. А. Вулис, Ю. И. Михасенко, В. А. Хитриков. Изв. АН СССР, МЖГ, 1966, 6.
5. А. С. Гиневский. Теория турбулентных струй и следов. М., 1969.
6. Л. Н. Хитрин, С. А. Гольденберг, Н. Н. Сундуков. В сб. «Газодинамика и физика горения». М., Изд-во АН СССР, 1959.
7. А. И. Лушпа. В сб. «Высокофорсированные огневые процессы». М., «Энергия», 1967.
8. И. Л. Кузнецов, Г. Р. Баранов и др. ФГВ, 1967, 3, 1.
9. Г. Шлихтинг. Теория пограничного слоя. М., ИЛ, 1956.
10. С. А. Гольденберг. Турбулентный перенос в процессах теплообмена, диффузии и в химических процессах. М., Изд-во АН СССР, 1949.
11. Л. А. Вулис. Изв. АН КазССР, сер. энергетическая, 1959, 1 (5).
12. Л. А. Вулис, Ш. А. Ершин, Л. П. Ярин. Основы теории газового факела. М., «Энергия», 1968.
13. А. Г. Прудников, М. С. Вольтский, В. Н. Сагалович. Процессы смеобразования и горения в ВРД. М., 1972.
14. В. С. Баушев, В. Н. Вилюнов. ПМТФ, 1972, 3.
15. Л. А. Вулис. ФГВ, 1972, 8, 1.
16. H. Kretmer und G. Schäfer. Chem.—Ing.—Techn., 1971, 43, 7.

УДК 662.235

ВЗРЫВНОЙ РАСПАД АЦЕТИЛЕНА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

П. А. Теснер, Т. Д. Снегирева, Л. М. Бородина
(Москва)

Несмотря на большое число работ, посвященных взрывному распаду ацетилена [1], информация о связи между физико-химическими свойствами образующейся при этом сажи и параметрами процесса совершенно недостаточна. А между тем такая информация должна быть полезна для более глубокого понимания механизма взрывного распада ацетилена.

В работе [2] показано, что при взрывном распаде ацетилена в трубах при давлении выше атмосферного дисперсность образующейся сажи тем выше, чем выше скорость распространения фронта пламени. Это объясняется теплотериями излучением от фронта пламени, относительное значение которых тем выше, чем меньше скорость распространения пламени. Следовательно, чем выше скорость пламени, тем выше температура и тем дисперснее получающаяся сажа. Однако надежных данных по измерению температуры фронта пламени в литературе нет, и поэтому отсутствуют количественные данные, связывающие температуру распада ацетилена с дисперсностью образующейся сажи. Целью настоящей работы было получение таких данных.

Для экспериментов был применен метод впуска. Порция ацетилена вводилась в предварительно нагретое вакуумированное пространство, и после распада исследовались образующиеся газообразные и твердые продукты.

Предполагалось, что при применении реакционных сосудов малого диаметра излучение на стенки реактора должно выравнивать температуру. Следовательно, градиент температуры в направлении от оси к стенкам реактора будет незначительным, и условия протекания реакции будут близки к изотермическим.

Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Реактор представлял собой кварцевую или из окиси алюминия трубку внутренним диаметром 10—8 мм, запаянную с одного конца. Реактор обогревался трубчатой электропечью и при помощи вакуумного шланга присоединялся к калиброванной емкости для ацетилена, состоящей из трубки с двумя дополнительными отводами, служащими для продувки ацетиленом.

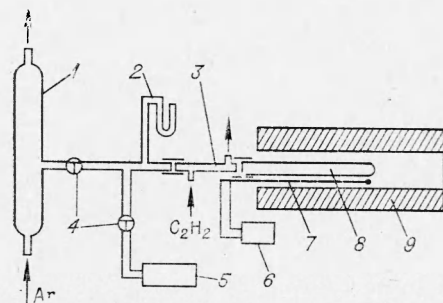


Рис. 1. Схема установки.

1 — емкость для аргона; 2 — манометр; 3 — калиброванная емкость для ацетилена; 4 — кран; 5 — форвакуумный насос; 6 — потенциометр; 7 — термопара; 8 — реактор; 9 — электропечь.

Объем емкости соответствовал объему реактора в зоне постоянной температуры и составлял 1—4 см³. Температура замерялась платинородиевой термопарой, помещенной в электропечь снаружи реактора.

Порядок проведения опыта. Реактор при непрерывном откачивании нагревался до температуры опыта. Одновременно с ним откачивалась калиброванная емкость для ацетилена, а дополнительная емкость 1 продувалась аргоном. После достижения необходимой температуры и остаточного давления 1 мм рт. ст. реактор и емкость для ацетилена отключались от линии откачки.

Емкость 3 при помощи зажимов отключалась от установки и заполнялась ацетиленом до атмосферного давления, после чего установка соединялась с дополнительной емкостью 1, и во всей установке до реактора устанавливалось атмосферное давление. Затем быстро открывались зажимы, и ацетилен под давлением аргона заполнял реактор. Происходило быстрое разложение ацетилена, что наблюдалось как яркая вспышка. Сразу после этого реактор отключался зажимами от установки и вынимался из электропечи. Для опытов ацетилен из баллонов очищался пропусканием через серию ловушек с активированным углем, едким кали и хлористым кальцием.

Отбор и анализ проб сажи и газа. Поскольку реактор при охлаждении до комнатной температуры был отключен от остальной установки, в нем создавался вакуум. Поэтому чтобы отобрать пробу газа, в реактор вводилось при помощи шприца замеренное количество воздуха, необходимое для создания атмосферного давления. Смесь в течение часа перемешивалась, после чего шприцем газ отбирался на анализ, который проводился газохроматографическим методом на содержание водорода, метана, ацетилена, этилена, азота и кислорода.

После отбора проб газа реактор открывался и из него выгружалась сажа. Перед каждым последующим опытом реактор прожигался воздухом для удаления остатков сажи.

Все образцы сажи исследовались в электронном микроскопе. На основании подсчета более 2000 частиц для каждого образца строились кривые распределения частиц по размерам и вычислялась удельная поверхность сажи [3]. Содержание летучих веществ определялось прокаливанием сажи в вакууме при температуре 500° С в течение 20 мин.

Результаты опытов

В результате проведения ряда поисковых опытов было установлено, что в условиях данного эксперимента самораспад ацетилена с образованием сажи (возникновение вспышки) наступает при температуре 730° С. При более низкой температуре вспышка не наблюдается и сажа

не образуется. Все проведенные опыты показали, что выделившаяся при реакции сажа располагается на дне реактора в виде извилистой ленты, заканчивающейся острием в сторону запаянной части реактора. Протяженность сажевой ленты практически совпадала с зоной постоянной температуры печи.

Опыты, проведенные в реакторе с внутренним диаметром 5 и 10 мм при температуре 800 и 1000°С показали, что дисперсность сажи при

Таблица 1

Температура, °С	Диаметр реактора, мм	Состав газа, об. %				Легучие, об. %
		C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	H ₂	
800	10	7,3	7,3	10,4	75	16,0
900	10	3,0	1,4	13,8	81,8	9,0
1000	10	2,4	0,8	10,4	86,4	7,7
1100	10	Следы	Следы	Следы	100	4,5
1200	8	»	»	»	100	0,0

изменении диаметра реактора практически не меняется. В результате разбавления воздухом в продуктах реакции содержался кислород и азот, кроме того, продукты реакции содержали некоторое количество аргона (1—3%), который попадал из толкающего газа. В табл. 1 при-

Таблица 2

Температура, °С	Число сосчитанных частиц	Средний диаметр, Å		Удельная поверхность, м ² /г	Температура, °С	Число сосчитанных частиц	Средний диаметр, Å		Удельная поверхность, м ² /г
		арифметический	поверхностный				арифметический	поверхностный	
800	2294	301	348	86	1200	4358	240	283	107
900	1700	260	314	95	1300	1717	234	272	110
1000	2284	266	311	96	1400	2318	221	261	115
1100	2191	240	281	107	1500	2429	192	225	135

ведены составы газа реакции, в которых расчетом исключены азот, аргон, кислород. Как видно из таблицы, разложение ацетилена до температуры 1000°С было неполным, но при температуре выше 1000°С разложение ацетилена полное и в газе обнаруживается один водород.

Результаты электронно-микроскопических измерений представлены в табл. 2 и на рис. 2. Кривые распределения частиц сажи по размерам показывают, что все полученные сажи имеют узкое распределение и острые максимумы. Абсолютные величины максимумов с повышением температуры увеличиваются, это говорит об увеличении однородности сажи. Кроме того, с повышением температуры максимумы кривых сдвигаются в сторону более мелких частиц, что наглядно демонстрирует увеличение дисперсности сажи.

На рис. 3 показана микрофотография сажи, полученной при температуре 1300°С в реакторе из окиси алюминия. Наряду с сажей на микрофотографии обнаружено значительное количество углеродных нитей (показа-

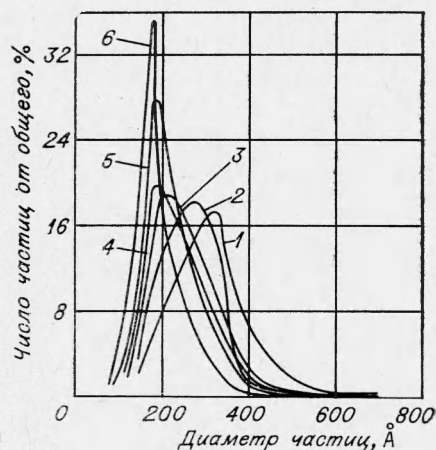


Рис. 2. Кривые распределения частиц сажи по размерам.
Т, °С: 1 — 800, 2 — 1000, 3 — 1100, 4 — 1300, 5 — 1400, 6 — 1500.

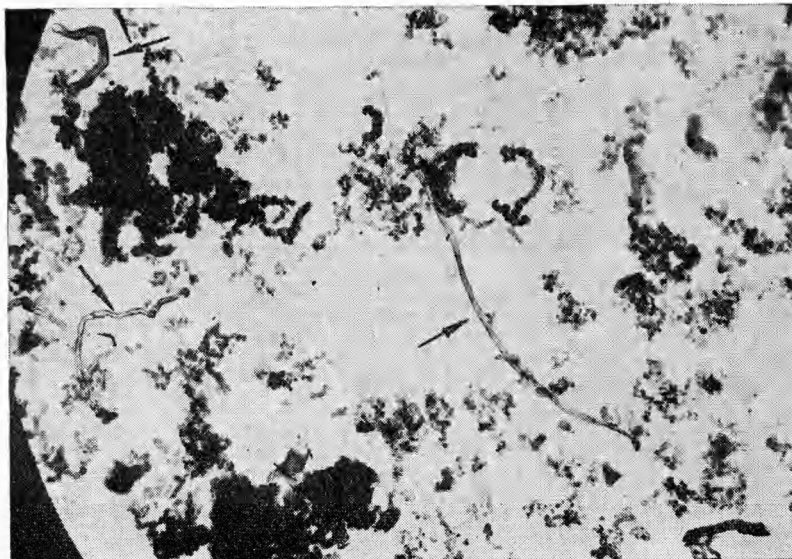


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок сажи ($\times 44\,000$).

ны стрелками). Нити обнаруживаются на всех снимках образцов сажи, полученных при температурах $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$, а при других температурах они не обнаружены. На рис. 4 дана зависимость удельной поверхности сажи, найденной при помощи электронного микроскопа, от температуры.

Несмотря на известную неопределенность в определении температуры распада ацетилена, вызванную тем, что принятая методика не могла обеспечить полностью изотермичности, полученная зависимость дисперсности сажи от температуры не вызывает сомнения. Неизотермичность иллюстрируется, в частности, обнаруживаемой при опытах вспышкой. Однако методика эксперимента не позволяет даже качественно оценить степень неизотермичности.

Точность полученных данных не позволяет, конечно, утверждать, что удельная поверхность линейно зависит от температуры, но во всяком случае эти результаты демонстрируют монотонное повышение удельной поверхности сажи с температурой. При 1500°C удельная поверхность достигает $120\text{--}130\text{ м}^2/\text{г}$.

Интересно отметить, что удельная поверхность ацетиленовой сажи фирмы Шевиниген [4], полученной при непрерывном разложении ацетилена при атмосферном давлении и температуре 1800°C , составляет всего $65\text{ м}^2/\text{г}$. Сажа, получаемая при взрыве ацетилена (сажа Фильбургин) [5], имеет удельную поверхность $90\text{ м}^2/\text{г}$, а при детонационном разложении ацетилена она составляет $180\text{--}200\text{ м}^2/\text{г}$ [2].

Отсутствие надежных данных о фактических температурах, имеющих место в этих процессах, не дает возможности количественно сопоставить эти данные с полученными результатами.

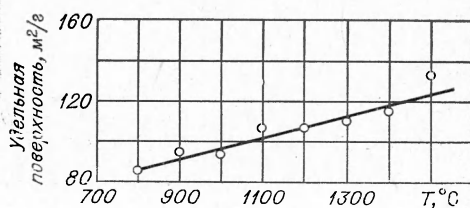


Рис. 4. Изменение удельной поверхности сажи с температурой.

Расположение сажи на дне реактора в виде извилистой ленты не находит пока объяснения, но подобное расположение наблюдалось впервые в работе [6], где эксперименты проводились в трубах диаметром $2\text{--}21\text{ мм}$ при давлении, близком к критическому.

Образование углеродных нитей при самораспаде ацетилена при температуре 1300—1400°С наблюдалось, по-видимому, впервые. Возможно, их появление связано с катализирующим действием стенок реактора.

Поступила в редакцию
15/VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Иванов. Физика взрыва ацетилена. М., «Химия», 1969.
2. А. А. Теснер, Б. И. Шраер и др. 3-й Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черногловка, 1971, стр. 321.
3. Е. Я. Робинович, Т. Д. Снегирева, П. А. Теснер. Тр. ВНИИГАЗ. Переработка и транспорт природных газов. Гостоптехиздат, 1953, стр. 55.
4. M. Vre g a z i. Electricchemical Technology, 1967, 5, 507.
5. H. S t a h m e r a. o. Chemische Technik, 1965, 12, 715.
6. Б. А. Иванов, С. М. Когарко. ПМТФ, 1964, 2, 164.

УДК 662.58

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ

Ю. А. Гальченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов
(Москва)

В работе [1] электротермографическим методом изучено воспламенение алюминиевых проволок в среде чистого кислорода. Было показано, что за индукционный период воспламенения окисная пленка на поверхности алюминия существенно увеличивает свои размеры, а температура воспламенения проволоки может быть значительно ниже температуры плавления α модификации Al_2O_3 (наибольшее отклонение составляет около 400°). В плане дальнейшего изучения механизма процесса в настоящей работе исследовались закономерности воспламенения алюминиевой проволоки в среде углекислого газа, являющегося одним из возможных окислителей алюминия.

Методика эксперимента аналогична [1]. В опытах проволока помещалась в длинный прямоугольный реактор и обдувалась потоком газа с различными скоростями. Использовались нити диаметром $d=50$ мкм. Условия нагрева соответствуют постоянству электрической мощности, выделяемой на исследуемом образце.

Результаты экспериментов

При нагревании алюминиевых нитей в среде углекислого газа реализуются три режима процесса. На рис. 1, 2 приведены термограммы нагрева и значения максимальных температур проволоки при различных значениях электрических мощностей P (электрическая мощность, выделяемая на проволоке, отнесена к единице поверхности нити).