

12. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений.— М.: Наука, 1966.
13. Schuler K. W. // J. Mech. Phys. Solids.— 1970.— 18, N 4.— P. 277.
14. Гузь А. Н. Механика разрушения композиционных материалов при сжатии.— Киев: Наук. думка, 1989.
15. Справочник по пластическим массам/Под ред. В. М. Катаева и др.— М.: Химия, 1975.— Т. 2.
16. Пархоменко И. П., Уткин А. В. // Исследование свойств вещества в экстремальных условиях.— М.: ИВТАН, 1990.— С. 126.

127412, г. Москва,
Институт высоких температур
РАН

Поступила в редакцию 25/XII 1992

УДК 536.46

С. Ф. Евланов

МАКСИМАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ ВЗРЫВА БОГАТЫХ МЕТАНОКИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Измерено максимальное давление, развиваемое при самовоспламенении смеси $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ в закрытом нагретом сосуде при начальном давлении 11, 16, 21, 26 и 31 атм. Полученные в эксперименте величины сопоставлены с термодинамически рассчитанными на основании принципа сохранения плотности газовой среды до и после горения.

Горение богатых метанокислородных смесей лежит в основе современной технологии получения ацетилена и синтез газа и водорода в производствах метанола и аммиака [1, 2]. Экономически выгодно проводить процесс при повышенном (превышающем атмосферное) давлении, так как при этом существенно снижаются затраты на сжатие получаемого газа, необходимое для его дальнейшей переработки. Однако повышенное давление горючей смеси значительно увеличивает степень взрывоопасности процесса, одним из основных критериев которого является максимальное давление p_{max} , развиваемое при сгорании горючей смеси в закрытом сосуде [3]. Вероятность возникновения аварийной ситуации возрастает, если для лучшего обеспечения процесса теплом применяется предварительный подогрев метанокислородной смеси.

Цель настоящей работы — экспериментальное и расчетное определение p_{max} в условиях повышенного давления и предварительного подогрева метанокислородной смеси.

Эксперименты проводили методом перепуска исходной горючей смеси состава $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ в предварительно вакуумированную и нагретую до 420 °С камеру сгорания емкостью 1,2 л. Внутреннее пространство камеры представляло собою цилиндрической (диаметр 7 см) формы полость с закругленными концами. Камера сгорания имела наружный регулируемый электрообогрев, температура нагрева измерялась расположенной внутри камеры хромель-алюмелевой термопарой. Смесь в камеру сгорания перепускалась быстродействующим клапаном в течение 0,02—0,06 с. Установлен также обратный клапан, предотвращающий проскок пламени и переток газов из камеры в перепускную емкость при самовоспламенении смеси. Состав готовили по парциальным давлениям компонентов в смесителе цилиндрической формы с внутренним диаметром 7 см.

Достаточно полное смешение компонентов за счет их взаимной диффузии при давлении в смесителе около 150 атм не происходит по истечении даже нескольких суток из-за малого коэффициента диффузии при повышенном давлении. Поэтому применялись методы принудительного перемешивания. Смеситель устанавливали вертикально, а свободноконвективное движение газовой среды создавали подогревом до 40—80 °С у нижнего и охлаждением у верхнего конца смесителя. Однако в большинстве эксперимен-

тов смеситель устанавливали горизонтально, в него помещали бронзовый шар и соединяли с установкой гибкими капиллярными стальными трубками диаметром 0,1 см. Это позволяло при наклонах перекачивать шару из одного конца в другой. Оказалось, что время досгаточно полного (по результатам газового анализа) перемешивания компонентов в сильной мере зависит от соотношения диаметров шара $d_{ш}$ и внутренней полости смесителя. При $d_{ш} = 6,8$ см время смешения составляло 5—7 мин.

Перед каждым экспериментом в промежуточную перепускную емкость из смесителя подавали смесь до требуемого давления, после чего смесь перепускалась в камеру сгорания. Эксперименты проведены в диапазоне начальных давлений горючей смеси в камере сгорания от 11 до 31 атм. В качестве метана использовался природный газ состава (в % по объему): CH_4 — 93, C_2H_6 — 2,2, C_3H_8 — 0,8, C_4H_{10} — 0,2, C_5H_{12} — 0,1, CO_2 — 0,1, N_2 — 3,6. Используемый кислород содержал 99,8 % O_2 и 0,2 % N_2 .

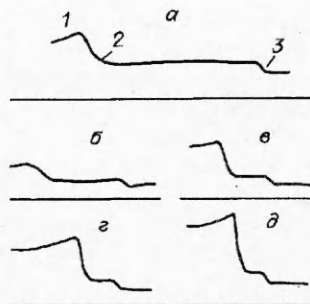
Динамика роста давления в процессах впуска в камеру сгорания горючей смеси и ее самовоспламенения (цепочечно-тепловое взрыва) измерялась проволоочным тензометрическим датчиком со стальной мембраной. С внешней стороны мембраны наклеивались два одинаковых сопротивления из манганиновой проволоки. Два других сопротивления наклеены на стальную оправу, с помощью которой мембрана жестко зажималась в датчике. Все сопротивления соединены между собой по схеме моста Уитстона. При воздействии горячих продуктов горения должна нагреваться не только мембрана, но и оправка вместе с четырьмя наклеенными сопротивлениями. Это позволяет насколько возможно уменьшить температурное воздействие горячих продуктов горения на работу датчика. Кроме того, термический коэффициент сопротивления манганина и время действия температурного импульса на мембрану сравнительно малы, а мембрана по условиям ее работы при повышенных давлениях имела значительную толщину (0,45 см) и массу, что также должно снижать эффект температурного воздействия продуктов горения.

Импульсы с тензометрического датчика регистрировались шлейфовым осциллографом. Более подробно установка и методика эксперимента описаны в [4]. Ниже приведены новые, не публиковавшиеся ранее результаты.

Типичные осциллограммы записи изменения давления во времени в течение выпуска и самовоспламенения горючей смеси приведены на рисунке. Видно, что после впуска смеси в камеру сгорания рост давления прекращается. Это свидетельствует о прогреве газовой смеси до температуры стенок камеры. После некоторого индукционного периода давление резко возрастает вследствие самовоспламенения смеси, достигая максимального (в экспериментах, представленных на рисунке, использованы вибраторы-шлейфы несколько различающейся чувствительности, для количественной оценки p_{max} на рисунке следует использовать давление p_0 при впуске горючей смеси в камеру сгорания, как масштабную величину). Осредненные результаты экспериментов, а также рассчитанные значения p_{max} , адиабатические расчетные температуры T_r и составы продуктов горения приведены в таблице.

Осциллограммы самовоспламенения смеси $2CH_4 + O_2$ в нагретой до 420 °С камере сгорания.

p_0 , атм: а — 11, б — 16, в — 21, г — 26, д — 31. 1—3 — момент достижения максимального давления, самовоспламенение смеси и впуск.



p_0 , атм	$p_{\max}$, атм		T_r , К (расчет)	Объемный состав продуктов горения, % (N_2 — остальное)				
	экспе- римент	расчет		H_2	CO	CO_2	CH_4	H_2O
11	27	45,5	1381	57,77	30,89	1,1	5,87	4,33
16	53	67,2	1416,3	56,76	30,6	1,17	6,52	4,9
21	85	89	1443	55,98	30,39	1,22	7,01	5,35
26	111,3	111	1464,6	55,33	30,21	1,27	7,42	5,71
31	148	133	1482,7	54,78	30,06	1,3	7,78	6,03

В термодинамических расчетах, проведенных с учетом диссоциации продуктов горения на ЭВМ ЕС-1055, использованы следующие исходные данные: состав горючей смеси, ее полная энтальпия при 420 °С и общее давление продуктов горения p_r . В результате для каждого задаваемого значения p_r находили T_r и состав продуктов горения. При нахождении $p_{\max}$ применялся вытекающий из закона неизменности массы в химических превращениях принцип сохранения плотности газообразной среды в закрытом сосуде до и после горения. При этом при расчете плотности продуктов горения учитывалось содержание в газе дисперсной твердой фазы — углерода. Для расчета $p_{\max}$ произвольно выбирался диапазон p_r , в котором предположительно находится искомое $p_{\max}$, и в этом диапазоне подбиралось такое p_r , при котором соблюдалось бы равенство плотностей газовой среды до и после горения. Это значение p_r и есть $p_{\max}$. Плотности газообразной среды до и после горения определялись по законам идеального газа по соответствующим рассчитанным температурам, парциальным давлениям компонентов и их молекулярным массам. Необходимые для расчета данные брали из [5, 6]. Представляется, что описанный метод расчета $p_{\max}$ удобнее применяемого в [3, 7], основанного на использовании постоянства внутренней энергии газовой среды.

Из таблицы следует, что измеренные $p_{\max}$ не пропорциональны p_0 : при увеличении p_0 менее чем в 3 раза измеренные $p_{\max}$ возрастают более чем в 5 раз. При $p_0 < 26$ атм измеренные $p_{\max}$ меньше рассчитанных, и это несоответствие увеличивается с уменьшением p_0 , что можно объяснить ростом относительных теплотерь со снижением плотности газовой среды. Однако уже при $p_0 = 26$ атм измеренные и рассчитанные значения $p_{\max}$ практически совпадают, а при $p_0 = 31$ атм измеренное $p_{\max}$ оказывается больше рассчитанного, что требует пояснений.

По данным [1], предварительный подогрев исследуемой смеси до 420 °С при $p_0 \leq 4$ атм не делает ее воспламеняемой. Точно также не делает воспламеняемой смесь использованное в экспериментах $p_0 \leq 31$ атм без предварительного подогрева [1]. Исходя из этого, можно предположить, что реально достигаемые при горении температуры в условиях экспериментов не могут быть высокими и должны быть характерными для предельных условий распространения пламени, т. е. $T_r = 1100 \div 1200$ °С. Диссоциация продуктов горения при таких T_r относительно невелика, и при расчете $p_{\max}$ ею можно пренебречь. В таком случае расчетная величина $p_{\max}$ изменялась бы практически пропорционально p_0 , чего в экспериментах не наблюдается.

Как показал расчет, термодинамически дисперсный углерод при всех реализованных в экспериментах величинах $p_{\max}$ не должен образовываться. Тем не менее в экспериментах наблюдалось образование сажи, что свидетельствует об отклонении продуктов горения от равновесного состояния вследствие воздействия кинетических факторов. Это должно привести к увеличению степени окисления (до H_2O и CO_2) с соответствующим ростом реальной температуры горения. Кроме того, как видно из таблицы, с повышением p_0 несколько возрастает и термодинамическая температура горения, что связано с изменением состава продуктов реакции, в частности, с возрастанием доли H_2O , CO_2 и CH_4 .

С точки зрения изложенных выше соображений, зависимость $p_{\max}(p_0)$ определяется совместным влиянием как теплотерь, так и изменения состава продуктов горения под воздействием кинетических и термодинамических факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов В. Н., Липидус А. С. Производство ацетилена. — М.: Химия, 1970.
2. Лейбуш А. Г., Семенов В. П., Казарновский Я. С. и др. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. — М.: Химия, 1971.
3. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. — М.: Химия, 1979.
4. Анисонян А. А., Евланов С. Ф. // Переработка природного газа. Тр. ВНИИГАЗ/Под ред. П. А. Теснера. — М.: Гостехиздат, 1961. — С. 103—117. — Вып. 12 (20).
5. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. — М.: Мир, 1971.
6. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. — М.: Наука, 1979.
7. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. — М.: Мир, 1968.

109088, г. Москва,
Госниихлорпроект

Поступила в редакцию 20/XI 1992,
после доработки — 25/II 1993

УДК 662.215.12:669.01

А. М. Гришкин, В. Ю. Давыдов, В. В. Козмерчук

ЭКСТРУЗИЯ И ДИСПЕРГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КРАТКОВРЕМЕННЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ

Показана принципиальная возможность экструзии и диспергирования металлов под действием кратковременных динамических давлений. Зарегистрированы аномально короткие времена задержки воспламенения диспергируемого алюминия в разреженной атмосфере и воздухе. Показано, что этот процесс сопровождается взрывным горением.

В работе [1] показано, что при всестороннем статическом сжатии твердых тел с последующей быстрой разгрузкой твердые тела разрушаются (в основном металлы) с образованием высокодисперсных частиц. Диспергирование металлов происходит, если давление сжатия, предшествующее разгрузке, больше или равно некоторому пороговому. Экспериментально определенные величины пороговых давлений лежат в интервале 0,4—2,0 ГПа. Относительно пластичные металлы (свинец, олово, индий и др.), имеющие низкий предел текучести, диспергированы при комнатной температуре, а алюминий и магний — при 350—570 К. Фракционный состав образующихся частиц находится в диапазоне от долей до десятков микрон. При этом отмечается, что рост давления сжатия приводит к увеличению степени дисперсности разрушаемого металла.

Представлялось интересным изучить возможность диспергирования металлов под воздействием кратковременных динамических давлений, возникающих при взрыве ВВ. Известно, что величина давления детонации ВВ составляет десятки гигапаскалей [2], поэтому возможно, приложив усилие, превышающее пороговое давление на 1—2 порядка, осуществить диспергирование таких металлов, как алюминий, при комнатной температуре.

Для экспериментов изготовлены специальные стальные контейнеры цилиндрической формы (рис. 1) высотой 75 мм с внешним и внутренним диаметром 80 и 20 мм. С одной стороны канал контейнера заканчивался конусообразной частью с углами 90 или 120°, диаметр фильеры — 3 мм. В канал контейнера помещали образец в виде конуса, затем слой насыпного ВВ. Продукты детонации (ПД), образующиеся после взрыва насыпного заряда ВВ, нагружают металл, который выталкивается (экструдирован) через фильеру и диспергируется при выходе из нее.

Исследования проводили с алюминием (масса $m = 1 \div 1,7$ г) и свинцом ($m \approx 7$ г). В качестве ВВ использовали смесь тротила с 23 % алюминия (ТА), масса насыпных зарядов составляла 17—18 г. Заряды инициировали электродетонатором, в ряде опытов устанавливали до-