

терном интервале температур $\Delta T = \frac{RT_r^2}{E} \simeq 200^\circ$. При этом роль процесса образования зародышей заключается в том, что он предопределяет будущую поверхность сажи, участвующую в гетерогенной реакции и определяющую скорость распространения пламени.

Учитывая приближенный характер уравнения (3), полученное совпадение рассчитанной по гетерогенному механизму величины нормальной скорости с экспериментально измеренной нельзя рассматривать как прямое доказательство правильности предложенной схемы, однако, это совпадение показывает возможность такой трактовки.

ВНИИГАЗ, пос. Развилка
Московской области

Поступила в редакцию
7/Х 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Грановский, В. Г. Кнорре и др. ФГВ, 1974, 10, 3, 383.
2. А. И. Розловский, Ф. Б. Мошкович. Нефтехимия, 1969, 9, 698.
3. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967, с. 280.
4. П. А. Теснер. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М., «Химия», 1972.
5. И. Л. Марьясин, Т. Д. Снегирева и др. Завод. лаб., 1971, 1, 41.
6. А. Н. Гордов. Основы пирометрии. М., «Металлургия», 1964.
7. Я. Б. Зельдович. Кинетика и катализ, 1961, 2, 305.
8. Н. М. Эмануэль, В. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1969.
9. G. A. Sammings, A. R. Hall, R. A. Staker. 8-th Symposium (International) on Combustion. Williams and Wilkins Co, 1963. p. 503.
10. М. А. Гликин. Канд. дис. ГИАП. М., 1967.
11. Б. Н. Альтшулер. ХТТ, 1973, 4, 111.
12. С. С. Абаджев, В. У. Шевчук. Газовая промышленность, 1965, 8, 33.
13. С. А. Миллер. Ацетилен, его свойства, получение и применение. Т. 1. Л., «Химия», 1969.
14. P. A. Tesner, T. D. Snegiriova, V. G. Knorre. Combustion and Flame, 1971, 17, 253.
15. B. Z. Wersborg, J. B. Howard, G. C. Williams. 14-th Symposium (International) on Combustion, Pittsburg, 1973, p. 929.
16. Б. Н. Альтшулер, П. А. Теснер. Докл. АН СССР, 1969, 187, 1100.
17. П. А. Теснер, Т. Д. Снегирева, Л. М. Бородина. ФГВ, 1973, 9, 1, 111.

ОБРАЗОВАНИЕ САЖИ ИЗ АЦЕТИЛЕНА В УСЛОВИЯХ УДАРНОЙ ТРУБЫ

П. А. Теснер, В. Г. Кнорре, В. И. Каменщикова,
Т. Д. Снегирева

Влияние параметров термического разложения ацетилена на дисперсность образующейся сажи исследовалось в ряде работ [1—5]. Однако в связи с высокой экзотермичностью этого процесса влияние температуры изучено недостаточно. Применение ударной трубы позволяет осуществить процесс в условиях, близких к изотермическим, и, следовательно, надежно изучить влияние температуры. В работе [3] было проведено такое исследование, но при температуре выше 2000 К были получены только две экспериментальные точки.

В настоящей работе проведены систематические измерения в диапазоне температур 1600—3300 К в ударной трубе за отраженной удар-

ной волной. Ацетилен, использовавшийся при составлении реакционной смеси (5% $C_2H_2 + 95\% Ar$), очищался последовательно активированным углем, едким калием и силикагелем. В процессе опыта измерялась скорость падающей ударной волны, по которой рассчитывались температура и давление за отраженной ударной волной. При вычислении температуры тепловой эффект реакции не учитывался. Время реакции оценивалось по осциллограммам давления. Для получения согласованных режимов, необходимых при больших временах реагирования [6], в качестве толкающего газа использовались смеси гелия, водорода и азота.

По окончании опыта через время, достаточное для оседания практически всего количества сажи, снимался торец реакционной камеры и сажа, покрывающая поверхность трубы, извлекалась для анализа. В ряде опытов параллельно проводился отбор проб сажи из объема с помощью отборника, который был вмонтирован в стенку трубы на расстоянии 8 см от торца. При прохождении отраженной ударной волны мимо отборника рвалась мембрана, отделяющая отборник от объема трубы, и саже-газовая смесь попадала в фильтр, сделанный из нескольких слоев плотной ткани. Как показали результаты измерений, значения удельной поверхности сажи, отобранной из объема и со стенок трубы, практически совпадают. В связи с этим в большинстве опытов сажа для анализа отбиралась со стенки трубы.

Перед анализом сажа просеивалась через сито с 10 тыс. отверстий на 1 см^2 , ее удельная поверхность определялась методом тепловой десорбции азота, а содержание летучих веществ — прокаливанием в течение 30 мин в вакууме (остаточное давление 10^{-1} мм рт. ст.) при 500°C . Кроме того, для ряда образцов удельная поверхность сажи определялась с помощью электронного микроскопа.

Опыты проводились при начальном парциальном давлении смеси 120—320 мм рт. ст. На рис. 1 представлены результаты измерения адсорбционным методом удельной поверхности сажи, полученной при разных температурах и времени реагирования $\tau = 2$ и 10 мс. Точки — средние значения удельной поверхности образцов, отобранных разными способами при одной и той же температуре опыта. Зависимость $S_{уд}(T)$ имеет максимум в области 2100 К. На рис. 1, 1' для времени реагирования 2 мс значения удельной поверхности, полученные с помощью ад-

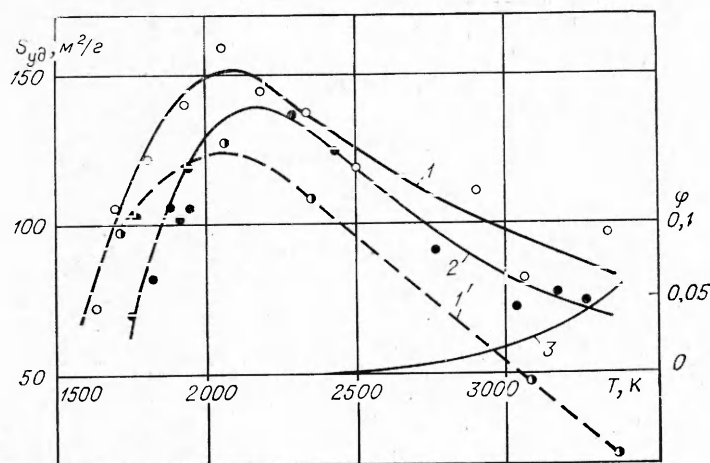


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности от температуры за отраженной ударной волной и степень превращения ацетилена φ в падающей ударной волне (3).

1 — адсорбционный метод, $\tau = 2$ мс; 1' — адсорбционный метод, $\tau = 10$ мс; 2 — электронный микроскоп, $\tau = 2$ мс.

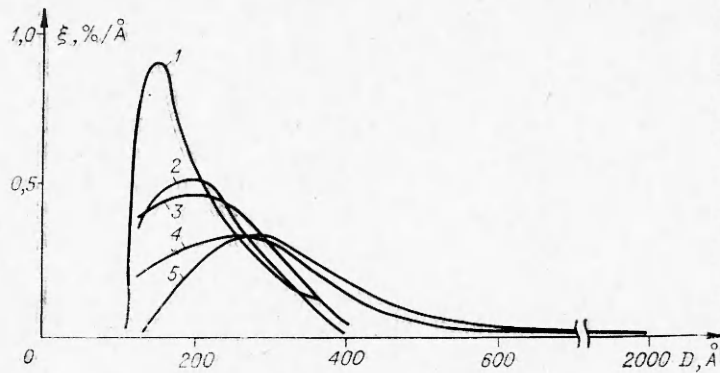


Рис. 2. Распределение частиц сажи по размерам. Температура, К: 1—2060, 2—2340, 3—1740, 4—3060, 5—3340.

сорбционного метода, сопоставлены со значениями, которые дал расчет удельной поверхности при помощи электронного микроскопа. Качественно обе зависимости повторяют друг друга, однако микроскоп дает практически всюду меньшие значения по сравнению с адсорбционным методом. Различие в абсолютных величинах особенно заметно при высоких температурах.

На рис. 2 приведены кривые распределения сажевых частиц по размерам для пяти образцов сажи, полученных при времени реагирования 2 мс (ξ — относительная частота). На основе этих кривых были построены зависимости в предположении, что логарифмы диаметров частиц подчиняются закону нормального распределения [7]. Оказалось, что логнормальное распределение справедливо примерно до 2300 К. На рис. 3 в качестве иллюстрации приведены в вероятностно-логарифмических координатах зависимости для двух образцов сажи, полученной при 2340 (1) и 3340 К (2) для времени реагирования 2 мс. По оси абсцисс отложена величина $\log D$, а по оси ординат — величина

$$\eta = (\log D - \log D_g) / \sqrt{2} \log \beta,$$

где D — диаметр частиц; D_g — среднегеометрический диаметр частицы, β — дисперсия (среднеквадратичное отклонение). Величина η находится по таблице из выражения для накопленной вероятности $K = 1/2 [1 + \operatorname{erf} \eta]$.

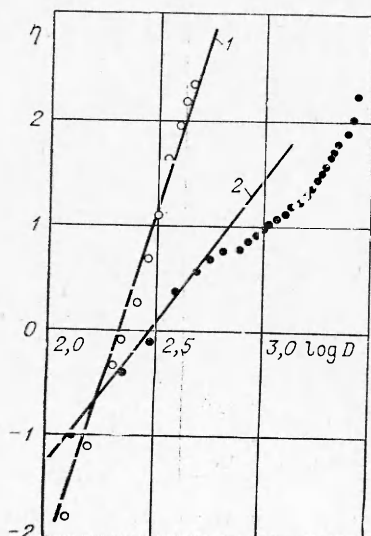


Рис. 3. Распределение частиц сажи по размерам в логнормальных координатах.

На рис. 4 показано, что содержание летучих веществ при времени реагирования 10 мс мало зависит от температуры, составляя 4—2%, а при времени реагирования 2 мс падает с 10% при температуре около 1600 К до 2—3% при 3300 К.

На рис. 5 для иллюстрации приведены снимки в электронном микроскопе образцов сажи, полученных при 1900 (а) и 3150 К (б). Сажа, взятая при 1900 К, состоит из однородных сферических частиц и практически не отличается от дисперсных промышленных саж, полученных различными способами [8]. Сажа, полученная при 3150 К, состоит из частиц неправильной формы и содержит весьма крупные частицы, которые по виду сильно отличаются от сажевых частиц.

Появление крупных частиц неправильной формы наблюдалось для всех образцов сажи при температуре выше 3000 К при времени реагирования 2 и 10 мс.

В таблице приведены результаты рентгеновского исследования образцов сажи, полученных при различных температурах. Анализ этих результатов показывает, что с повышением температуры значительно уменьшается межплоскостное расстояние и увеличиваются размеры кристаллов, т. е. повышается структурная упорядоченность частиц.

Наиболее интересный результат описанного исследования — наличие максимума на кривой зависимости удельной поверхности сажи от температуры. Удельная поверхность сажи — сложная функция скорости образования зародышей и роста частиц [9], но при прочих равных условиях определяющим фактором является скорость образования зародышей. Чем выше скорость, тем больше удельная поверхность, поэтому уменьшение $S_{уд}$ после достижения максимума можно объяснить

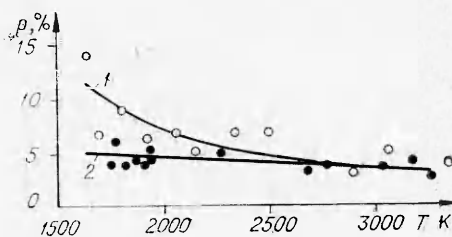


Рис. 4. Содержание летучих веществ (P) в саже в зависимости от температуры. Время реагирования, мс: 1—2, 2—10.

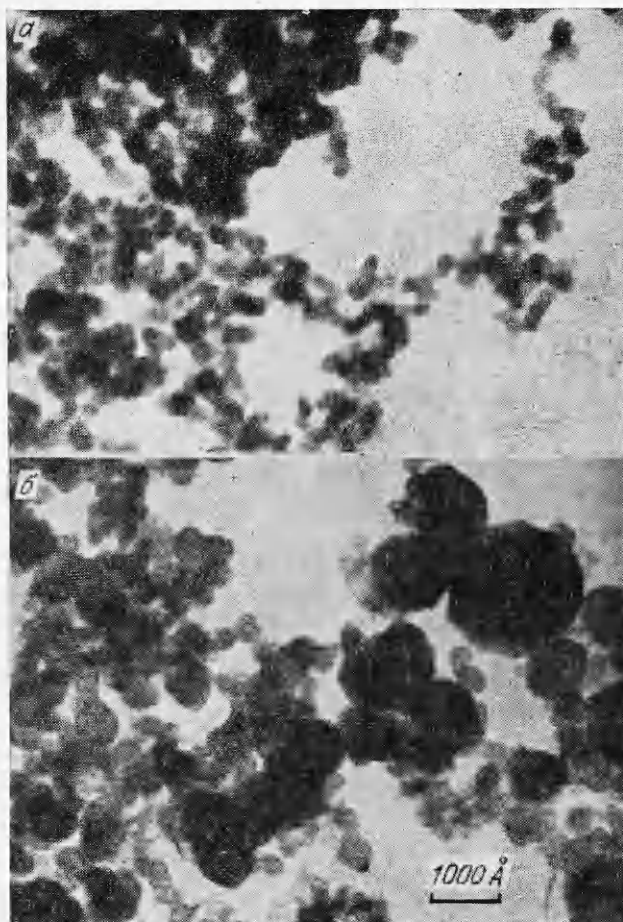


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки образцов сажи. Время реагирования 10 мс.

T, К	Удельная поверхность, м ² /г	Межплоскостное расстояние, Å	Размеры кристаллитов, Å	
			в плоскости базиса	по нормали к базису
1800	122	3,70	30	112
2150	144	3,56	33	18
2900	105	3,42	48	40

только снижением с ростом температуры скорости образования зародышей. Трудно предположить, что такой необычный эффект объясняется изменением механизма. Его можно объяснить тем, что сжатие и повышение температуры реагирующего газа в ударной трубе происходит в два этапа — сначала падающей, а затем отраженной ударными волнами.

Для оценки влияния падающей ударной волны был проведен расчет (см. рис. 1) степени превращения ацетилена с использованием кинетических измерений [10], которые позволяют найти скорость превращения ацетилена в диацетилен, винилацетилен и другие более тяжелые соединения. Время реагирования, температура и абсолютная концентрация ацетилена рассчитывались по скорости падающей ударной волны [11]. При этом во всех случаях температура за падающей ударной волной составила по величине около половины температуры за отраженной ударной волной. Расчет показал, что при температуре в отраженной ударной волне 2600 К, степень превращения ацетилена в падающей ударной волне имеет порядок 10^{-3} . Поэтому при $T < 2100$ К, которой соответствует максимум дисперсности сажи, степень разложения ацетилена в падающей ударной волне ничтожна и не может исказить полученные результаты. Следовательно, восходящая ветвь кривой удельной поверхности правильно отражает зависимость $S_{уд}$ от T .

При $T > 2600$ К разложение ацетилена за падающей ударной волной резко возрастает. Например, если за отраженной ударной волной $T = 3000$ К (температура за падающей волной 1500 К), степень превращения составляет $\sim 2\%$. При еще более высокой температуре (в условиях настоящего эксперимента) в падающей ударной волне начинается образование сажи, что следует из данных настоящей работы, относящихся к восходящей ветви кривой дисперсности. Естественно, что такое изменение реагирующей смеси может существенно изменить последующий процесс образования сажи за отраженной ударной волной.

Таким образом, наличие максимума на кривой дисперсности можно объяснить предварительным термическим разложением ацетилена в падающей волне с образованием более тяжелых ацетиленовых углеводородов [10, 12], а при более высокой температуре и сажи. Превращение части ацетилена в более тяжелые ацетиленовые производные приводит к уменьшению суммарной скорости образования зародышей из смеси углеводородов. Следовательно, эта скорость для молекул ацетилена выше, чем для более тяжелых молекул. Если это так, то образование зародышей из молекул ацетилена, реализуемое на восходящей ветви кривой дисперсности сажи, не может идти через образование более тяжелых молекул, т. е. через стадию полимеризации, так как при этом не было бы наблюдаемого замедления процесса. Этот результат, с одной стороны, подтверждает представление о том, что зародышами сажевых частиц при высокой скорости нагрева являются радикалы типа C_2 или C_2H [9]. С другой стороны, возможно образование зародышей и по механизму полимеризации, как это наблюдалось в работе [13] и исследовано в [14], если нагрев идет медленно или (как в условиях ударной трубы) в две стадии.

При тех температурах, когда в падающей ударной волне наблюдается образование сажи, уменьшение ее дисперсности объясняется гибелью зародышей сажевых частиц, которые образуются в отраженной волне, на поверхности уже имеющихся в газе сажевых частичек. Низкая дисперсность последних определяется малой температурой в падающей волне. Здесь имеет место такая же ситуация, как и при образо-

вании сажи при нормальном горении ацетилена [15], когда медленный нагрев ацетилена приводит к образованию малодисперсной сажи.

Необычный вид электронно-микроскопических снимков образцов сажи, полученной при $T > 3000$ К, можно также объяснить образованием сажи в падающей волне и обрастанием сажевых частиц слоем углерода в отраженной волне. В таком случае наблюдаемое расхождение между измерениями удельной поверхности сажи при помощи электронного микроскопа и адсорбцией, особенно значительные при $T > 3000$ К, объясняется тем, что видимые «крупные» частицы являются, вероятно, агрегатами сросшихся частиц.

В заключение следует отметить, что полученные результаты объясняют наблюдавшееся в работе [16] торможение разложения ацетилена в ударной трубе при $T > 2000$ К.

ВНИИГАЗ,
пос. Развилка Московской области

Поступила в редакцию
20/X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Jones, R. E. Kennedy a. o. U. S. Bureau of Mines, 1950, Rep № 4695.
2. П. А. Теснер, Б. И. Шраер и др.—В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
3. И. Л. Марьясин, З. А. Набутовский. Химия твердого топлива, 1972, 4, 127.
4. В. Г. Кнорре, Т. Д. Снегирева и др. ФГВ, 1972, 8, 4, 532.
5. П. А. Теснер, Т. Д. Снегирева, Л. М. Бородин. ФГВ, 1973, 9, 1, 111.
6. В. Г. Кнорре, Г. И. Козлов. Тр. ВНИИГАЗа, № 40/48. М., «Недра», 1969, с. 69.
7. Е. Н. Быстров. Газовая промышленность, 1957, 12, 29.
8. M. Vegazzi. Electrochemical Technology, 1967, 5, 11—12, 507.
9. П. А. Теснер. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М., «Химия», 1972.
10. С. С. Абаджев, В. У. Шевчук. Газовая промышленность, 1965, 8, 33.
11. А. Гейдон, И. Герл. Ударная труба в химической физике высоких температур. М., «Мир», 1966.
12. И. Л. Марьясин, З. А. Набутовский. Кинетика и катализ, 1970, 11, 856.
13. П. А. Теснер, Б. Н. Альтшулер. Докл. АН СССР, 1969, 187, 5, 1100.
14. К. Н. Ноттап, Н. Г. Вагнер. Proc. Roy. Soc., 1968, A307, 1489, 141.
15. Э. А. Грановский, В. Г. Кнорре, П. А. Теснер. ФГВ, 1976, 12, 5.
16. G. I. Kozlov, V. G. Knorre. Combustion and Flame, 1962, 6, 4, 253.

О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА НА КОЭФФИЦИЕНТ УСИЛЕНИЯ ИЗУЧЕНИЯ CO_2 -ЛАЗЕРА В РАСШИРЯЮЩЕМСЯ ПОТОКЕ СМЕСИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С АЗОТОМ

Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный

Теоретическое и экспериментальное исследование усиления лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 10,6$ мкм при расширении тройных смесей $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}$ проведено в [1—4]. Численная оптимизация коэффициента усиления K_0 газодинамического лазера, работающего на данных смесях, в широком диапазоне изменения состава смеси, давления p_0 , температуры T_0 перед соплом и геометрии сопла выполнена в [5].

Представляет также интерес экспериментальное исследование неравновесных явлений в расширяющихся потоках химически реагирую-