

## РОЛЬ САЖИ В РАСПРОСТРАНЕНИИ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ РАСПАДА АЦЕТИЛЕНА

Э. А. Грановский, В. Г. Кнорре, П. А. Теснер

Настоящее исследование продолжает работу [1] и посвящено изучению влияния сажи на процесс распространения пламени распада ацетилена.

В [2] распространение пламени ацетилена рассматривается как гомогенный процесс, считается, что сажа образуется за фронтом пламени. Д. А. Франк-Каменецкий считал, что в распространении пламени ацетилена существенную роль могут играть гетерогенные топохимические процессы на поверхности углеродных зародышей [3].

В соответствии с представлениями, развиваемыми в работе [4], образование сажи при распаде ацетилена происходит в результате возникновения центров кристаллизации (радикалов-зародышей), на которых затем идет гетерогенная реакция, приводящая к росту сажевых частиц. Основное расхождение ацетилена и выделение тепла происходят в процессе роста. Согласно этим представлениям, скорость распространения пламени должна определяться этим гетерогенным процессом.

### Экспериментальные результаты

Эксперимент, описанный в работе [1], был дополнен отбором и исследованием образующейся сажи и измерением профиля температуры во фронте пламени. По окончании опыта открывалась реакционная труба, сажа выгружалась и отбиралось несколько проб из различных точек. Дисперсность сажи определялась при помощи электронного микроскопа, а также хроматографически по низкотемпературной десорбции азота [5]. Полученные результаты приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1. Каждое приведенное значение удельной поверхности, определенное по хроматографу, — среднее для нескольких проб, отобранных в разных точках.

Результаты измерения удельной поверхности по низкотемпературной десорбции во всех случаях ниже, чем полученные на электронном микроскопе. Это, по-видимому, связано с характерной для ацетиленовой сажи вторичной структурой из сросшихся частиц (см. рис. 1). При расчете удельной поверхности по данным электронного ми-

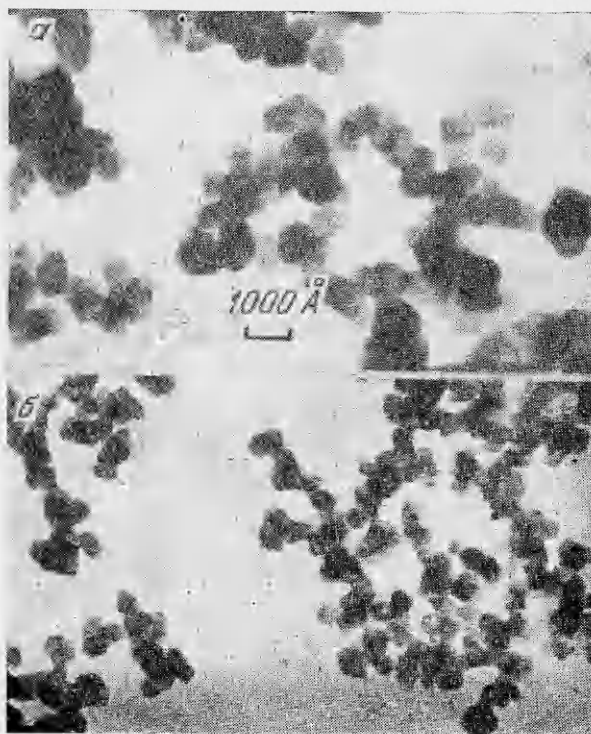


Рис. 1. Фотографии сажи, полученные на электронном микроскопе при давлении 3 (а) и 7 атм (б).

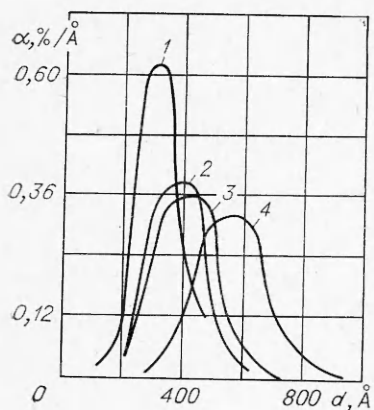


Рис. 2. Распределение частиц по размерам ( $\alpha$  — относительная частота,  $d$  — диаметр частицы).  
 $p$ , атм: 1—7, 2—5, 3—4, 4—3.

микроскопа учитывалась полная поверхность сфер, а срастание не учитывалось, поэтому ее значения оказываются большими.

Профиль температуры измерялся с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР 5/20, изготовленной из проволоки диаметром 25 мкм, сваренной встык. Термопара натягивалась по диаметру трубы так, чтобы ее спай находился в центре трубы на пути движения пламени. ЭДС термопары измерялась с помощью осциллографа. Результаты измерения профиля температуры при давлении 3 атм приведены на рис. 3, а. Расчет постоянной термической инерции [6] дает для условий опыта величину 1,5 мс. Следовательно, максимальная ошибка в измерении температуры, соответствующая максимальной скорости роста температуры (см. рис. 3, а) составит 75°C.

### Распространение ламинарного пламени распада ацетилена

На основе [7] выведем уравнение для нормальной скорости распространения пламени, приняв мономолекулярную гетерогенную реакцию разложения ацетилена в качестве основной.

Таблица 1

Метод измерения	Удельная поверхность сажи ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) при давлении (атм)				
	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
Электронный микроскоп . . . . .	49	67	71	—	82
Хроматограф . . . . .	33	44	53	60	65

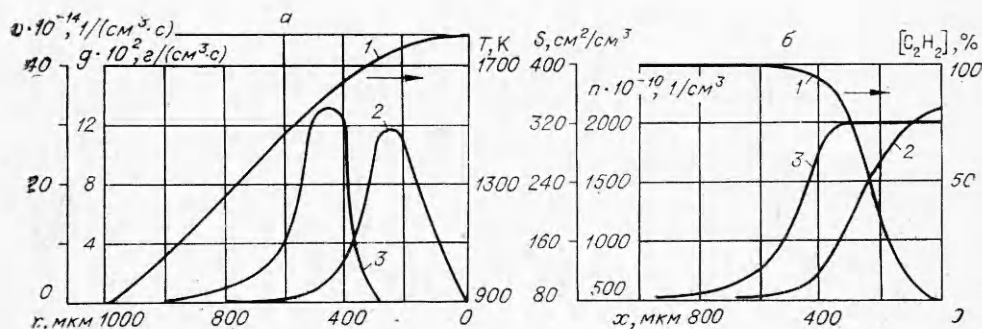


Рис. 3. Структура фронта пламени распада ацетилена при давлении 3 атм.  
 а) 1 — температура, 2 — скорость расходования ацетилена ( $g$ ), 3 — скорость образования частиц ( $v$ ); б) 1 — концентрация ацетилена, 2 — поверхность сажевых частиц в единице объема ( $S$ ), 3 — число частиц в единице объема ( $n$ ).

Предположим, что реакция протекает в узкой зоне при температуре, близкой к  $T_r$ , а профиль температуры определяется только теплопроводностью

$$\begin{aligned} T(x) &= T_0 + (T_r - T_0) \cdot e^{xu/a} & \text{при } x \leq 0, \\ T(x) &= T_r & \text{при } x > 0. \end{aligned}$$

Здесь  $T(x)$  — температура во фронте пламени;  $T_0$  — температура исходной смеси;  $T_r$  — максимальная температура пламени;  $x$  — координата по нормали к поверхности фронта пламени;  $u$  — нормальная скорость распространения пламени;  $a$  — коэффициент температуропроводности смеси.

Напишем выражения для профиля концентрации ацетилена, предполагая подобие полей концентрации и температуры

$$\begin{aligned} A(x) &= A_0(1 - e^{xu/a}) & \text{при } x \leq 0, \\ A(x) &= 0 & \text{при } x > 0, \end{aligned}$$

где  $A(x)$  — концентрация ацетилена во фронте пламени,  $A_0$  — концентрация ацетилена в исходной смеси.

Профиль концентрации углерода запишется в виде

$$\begin{aligned} C(x) &= C_k e^{xu/a} & \text{при } x \leq 0 \\ C(x) &= C_k & \text{при } x > 0. \end{aligned}$$

( $C_k$  — конечная концентрация углерода в продуктах распада).

Сделанное предположение о подобии, несмотря на приближенность из-за диффузии водорода, позволяет получить качественно правильную картину распределения сажи в зоне горения и оценить ее роль в распространении пламени.

Примем, что все зародыши сажевых частиц к началу интенсивной гетерогенной реакции уже образовались и, следовательно, число частиц в ходе этой реакции не изменяется. Тогда средний объем каждой сажевой частички определится выражением

$$V_{cp} = 1/N \cdot C(x) / \rho_c,$$

где  $N$  — число образовавшихся частиц;  $\rho_c$  — плотность сажевых частиц.

Зная объем частиц во фронте пламени, найдем изменение суммарной поверхности сажи в процессе роста, отнесенной к единице объема

$$\begin{aligned} S(x) &= S_k e^{2xu/3a} & \text{при } x \leq 0, \\ S(x) &= S_k & \text{при } x > 0. \end{aligned}$$

( $S_k$  — суммарная конечная поверхность сажи в единице объема).

Взяв зависимость  $T(x)$ ,  $A(x)$  и  $S(x)$  для гетерогенной мономолекулярной реакции, скорость которой по теории соударений [7] определяется выражением

$$-dA/d\tau = v \cdot S(x) \cdot A(x) / 4 \cdot e^{-E/RT(x)}, \quad (1)$$

можем написать уравнение сохранения вещества во фронте пламени:

$$uA_0 = \int_{-\infty}^0 \frac{\bar{v} \cdot S(x) \cdot A(x)}{4} \cdot e^{-E/RT(x)} \cdot dx. \quad (2)$$

Здесь  $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi\mu}$  — средняя скорость относительного движения молекул,  $k$  — константа Больцмана,  $\mu$  — масса молекулы ацетилена,  $E$  — энергия активации процесса роста,  $R$  — газовая постоянная.

Подставляя в (2) выражения для  $T(x)$ ,  $A(x)$  и  $S(x)$  и используя метод Франк-Каменецкого для решения интеграла, получим выражение для нормальной скорости распространения пламени:

$$u^2 = \frac{\bar{v} \cdot a S_{\text{к}}}{4} \left[ \frac{RT_{\text{г}}^2}{E(T_{\text{г}} - T_0)} \right]^2 \cdot e^{-E/RT_{\text{г}}} \quad (3)$$

Полученные по этому уравнению значения нормальной скорости горения могут отличаться от точного в  $\sqrt{2}$  раз [7]. В уравнении (3) нормальная скорость зависит от величины  $S_{\text{к}}$ , которая пропорциональна давлению. Так как коэффициент температуропроводности обратно пропорционален давлению, то при постоянной удельной поверхности сажи нормальная скорость не должна зависеть от давления. Этим (3) существенно отличается от выражения для гомогенной реакции, где для реакции первого порядка  $u \sim p^{-1/2}$ .

В действительности неадиабатичность процесса распространения пламени распада ацетилена (из-за больших радиационных потерь) приводит к тому, что с давлением растет и температура [1, 9, 10]. Повышение температуры приводит, в свою очередь, к росту скорости гетерогенной реакции за счет аррениусовой зависимости и увеличения удельной поверхности образующейся сажи. Эти факторы определяют рост нормальной скорости.

В табл. 2 приведены результаты расчета нормальной скорости распространения пла-

мени распада ацетилена по уравнению (3), в котором используются экспериментальные значения температуры горения и удельной поверхности сажи. Энергия активации для гетерогенной реакции роста сажевых частиц равна 33 ккал/моль [11, 12]. Теплоемкости для расчета брались при  $T_{\text{г}}$  по [13], теплопроводность при высоких температурах определялась по соотношению  $\lambda = \lambda_0 \sqrt{T_{\text{г}}/T_0}$ , где  $\lambda_0 = 4,4 \cdot 10^{-5}$  кал/(см · с · град) — теплопроводность ацетилена при  $T_0 = 273$  К [13].

Как видно из табл. 2, рассчитанные значения нормальной скорости горения удовлетворительно совпадают с экспериментальными.

### Структура фронта пламени распада ацетилена

Наличие экспериментально измеренного профиля температуры и распределения размеров сажевых частиц позволило построить примерную картину образования и роста сажевых частиц во фронте ацетиленового пламени. Для этого был применен расчет [4], основанный на представлении о том, что все сажевые частицы, расположенные в данном сечении, нормальной скорости распространения пламени, растут с одинаковой скоростью и что различие в размерах частиц определяется только моментом их зарождения. Такое рассмотрение позволяет по конечному распределению найти любое промежуточное, соответствующее более ранним моментам времени, простым уменьшением размеров всех частиц на одну и ту же величину. При этом для каждого распределения может быть найдено соответствующее количество прореагировавшего ацетилена, суммарная поверхность и суммарное число час-

Таблица 2

P, атм	T <sub>г</sub> , К	Конечная поверхность сажи, см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>		Нормальная скорость горения, см/с		
		1	2	1	2	эксперимент
3	1800	1560	1060	2,0	1,7	5,0
4	2160	2860	1880	5,1	4,2	6,7
5	2370	3810	2840	9,9	8,6	8,5
6	2530	—	3860	—	12,3	11,0
7	2610	6140	4870	16,2	14,5	14,0

Примечание. 1 — расчет по удельной поверхности, определенной с помощью микроскопа, 2 — расчет по удельной поверхности, определенной по адсорбции.

тиц, отнесенное к единице объема. Результаты такого расчета представлены на рис. 3, б. Почти 99% всех частиц образуются к моменту, когда прореагировало менее 17% ацетилена.

Дальнейшие расчеты отличались от [4] тем, что для каждого промежуточного распределения по имеющемуся профилю находилась температура и по уравнению (2) определялась скорость роста сажевых частиц и время, необходимое для перехода от одного распределения к другому. Такой расчет делается последовательными ступенями, начиная от максимальной температуры. Легко видеть, что переход к более ранним по времени распределениям приведет к исчезновению сначала мелких, а затем и более крупных частиц, содержащихся в конечном распределении. Таким образом находится скорость образования частиц (см. рис. 3, а). Скорость образования частиц имеет резко выраженный максимум, соответствующий началу расходования ацетилена. Скорость расходования ацетилена также имеет максимум, который, однако, сдвинут по отношению к максимуму скорости образования частиц к концу процесса разложения ацетилена. Следует подчеркнуть, что скорость расходования ацетилена определяется скоростью роста частиц в результате гетерогенной реакции распада ацетилена на их поверхности. Ошибка в измерении температуры, связанная с инерционностью термопары, может несколько исказить профиль температуры, но не меняет существа описанной картины.

### Обсуждение результатов

Кривая скорости образования частиц аналогична кривым, полученным экспериментально в работах [14, 15].

Резкое нарастание скорости образования частиц не может быть связано только с повышением температуры, так как последняя продолжает расти и после максимума. Можно в соответствии с [4] объяснить ускорение с позиций цепного разветвленного процесса образования зародышей сажевых частиц. Резкое падение скорости образования объясняется гибелью зародышей на поверхности уже образовавшихся частиц сажи. Как видно из рис. 3, увеличение суммарной поверхности сажевых частиц в единице объема совпадает с падением скорости образования частиц. Максимальная скорость образования частиц  $v_{\max} = 3,3 \cdot 10^{15} \text{ 1/(см}^3 \cdot \text{с)}$ . Эту скорость можно сопоставить с экспериментально измеренными. В работе [16] максимальная скорость образования частиц из смеси 1% ацетилена с аргоном при атмосферном давлении и температуре 1740°C была равна  $10^{12} \text{ 1/(см}^3 \cdot \text{с)}$ . В диффузионном ацетилено-водородном пламени (5—6% ацетилена,  $T \sim 2200\text{K}$ )  $v_{\max} = 10^{15} \text{ 1/(см}^3 \cdot \text{с)}$  [14]. В [15] в опытах с пламенем предварительно смешанной богатой ацетилено-кислородной смеси при давлении 20 мм рт. ст.  $v_{\max} = 10^{13} \text{ 1/(см}^3 \cdot \text{с)}$ .

Следует отметить, что частицы образуются в предпламенной зоне при температуре более низкой, чем  $T_r$ . Этим может быть объяснена низкая дисперсность сажи, образующейся при распространении пламени, по сравнению с полученной при термическом распаде в изотермических условиях. Например, сажа, полученная в настоящей работе при давлении 3 атм и конечной температуре 1800 К, имеет удельную поверхность 35 м<sup>2</sup>/г, а в [17] при атмосферном давлении и той же температуре была получена сажа с удельной поверхностью 130 м<sup>2</sup>/г.

Как видно из рис. 3, основное тепловыделение связано с гетерогенным расходованием ацетилена и происходит в интервале температур 1600—1800 К. Это хорошо согласуется с тепловой теорией распространения пламени, в соответствии с которой реакция протекает в харак-

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-