

верхности. Таким образом, в пламенах обычно образуются не отдельные сферические частицы, а цепочечноподобные агрегаты.

Если уже сформировавшаяся частица приобретет в пламени достаточный электрический заряд и окажется в зоне, где активно образуются цепи, то на ней может возникнуть вторичный каркас (см. рис. 1, б), а на нем — физическая поверхность.

Ароматические углеводороды при $T < 1750 \div 1800$ К порождают в пламени при отрыве атомов водорода радикалы с ароматической структурой, которые участвуют в образовании радикалов зародышей и более плотных, чем в ацетилене, сажевых частиц [3]. Поэтому появляющаяся при горении, например, бензола сажа имеет две системы: более крупные сферические частицы низкой плотности, скоагулировавшиеся в цепочечноподобные агрегаты и нескоагулировавшиеся мелкие, но плотные частицы, на которых может при описанных выше условиях происходить построение вторичного каркаса (см. рис. 1, в).

Предложенный механизм позволяет качественно объяснять особенности структуры и процессов образования сажи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Haynes B. S., Wagner H. Gg. Soot formation // Prog. Energy Combust. Sci.—1981.—17, N 4.—P. 229—273.
2. Heidenreich R. D., Hess W. M., Van L. L. A test object and criteria for high resolution electron microscopy // J. Appl. Crystallogr.—1968.—N 1.—P. 1—19.
3. Теснер П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы.— М.: Химия, 1972.— 136 с.
4. Таран Э. Н. The effect of alternating electric field on the soot formation in low-pressure diffusion counterflow hydrocarbon flames // IV Int. Seminar.—Novosibirsk, 1992.—P. 56.
5. Таран Э. Н. О структуре сажи // Адсорбция и хроматография макромолекул эластомеров: Материалы II Всесоюз. семинара по адсорбции и жидкостной хроматографии эластомеров.— М., 1989.— 4.1.— С. 190—201.
6. Таран Э. Н., Присняков В. Ф. О природе сажи // Структура газофазных пламен: Материалы II Междунар. семинара по структуре газофазных пламен.— Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1988.— 4.1.— С. 104—113.
7. Calcote H. F. Mechanisms of soot nucleation in flames — a critical review // Combust. Flame.— 1981.— 42.— P. 215—242.
8. Bonne U., Homann K. H., Wagner H. Gg. Carbon formation in premixed flames // Tenth Symp. (Int.) on Combust., The Combust. Inst., Pittsburgh.— 1965.— P. 502—512.
9. Homann K. H., Wagner H. Gg. Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames // Eleventh Symp. (Int.) on Combust., The Combust. Inst., Pittsburgh.— 1967.— P. 371—379.
10. Wegner G. // Angew. Chem. Int.— 1986.— 20.— S. 361.
11. Гарнье Ф. Проводящие полимеры // УФН.— 1989.— 157, вып. 3.— С. 513—527.
12. Фукс Н. А. Механика аэрозолей.— М.: Изд-во АН СССР, 1955.— 352 с.

г. Киев

УДК 542.921.4 : 539.215.4

Э. Н. Таран

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ САЖИ В ДИФФУЗИОННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ВСТРЕЧНЫХ СТРУЯХ

Исследовано влияние постоянных и переменных электрических, а также магнитного полей на образование сажи в плоских диффузионных ацетилено- и бензолкислородных пламенах низкого давления на встречных струях. При наложении на пламя электрических полей наблюдалось уменьшение выхода сажи и образование в пламени плотных агрегатов в виде ламелей и капелек. Показано, что сажевые

© Э. Н. Таран, 1993.

агрегаты имеют каркас. Переменные электрические поля, накладываемые на пламя, препятствуют образованию каркаса, смещают процесс формирования агрегатов на более поздние стадии формирования сажевого аэрозоля, что приводит к образованию плотных агрегатов, уменьшает выход сажи. Сделан вывод, что наблюдаемые мельчайшие частицы углерода (менее 1 нм) — основные структурные единицы сажи. В пламени в магнитном поле структурные единицы сажи образуют цепи, из которых формируются домены.

Известно [1], что электрическое поле умеренной напряженности оказывает сильное влияние на процесс образования сажи в пламенах [1—4]. В проведенных исследованиях продемонстрирована важная роль ионов при зарождении сажевых частиц и их росте. Показано также, что размеры и масса сажевых частиц, осаждаемых из пламени, определяются временем их пребывания в зоне образования, а потому и величиной электрического поля. Однако влияние переменных электрических полей на этот процесс не изучено.

В [5] изучалось воздействие переменного электрического поля на спектр излучения коптящего пламени и на свойства образующейся сажи. Важные сведения можно получить, изучая влияние переменного электрического поля на структуру сажи.

В настоящей работе образцы сажи получали в плоских диффузионных пламенах, образующихся в результате слияния встречных потоков горючего и окислителя. В качестве горючего использовались ацетилен и бензол, окислитель — кислород. Опыты проводили при давлении $p = 1,6 \div 160$ Торр. На пламя накладывались переменные и постоянные электрические $E = 70 \div 300$ В/см, а также неоднородные магнитные поля. Напряжение подавалось к матрицам плоских горелок. Среднее значение индукции магнитного поля равно $b \approx 0,5$ Тл.

Тонкие слои сажевых агрегаций осаждались непосредственно на электронно-микроскопические сетки, которые помещали во время контролируемых промежутков времени ниже пиролизной зоны пламени. Просвечиванием тонкого слоя сажи, осажженного на углеродной подложке, получали микроснимки и определяли размеры отдельных частиц, используя увеличение электронного микроскопа 14 000, 60 000 и 200 000. Размеры первичных частиц находились путем их считывания на кривой микрофотометрирования частиц. Проводились также электронографические и фазовые исследования образцов сажи.

При наложении на пламя переменного электрического поля выход сажи из пламени уменьшался более чем на порядок, также наблюдалось расслоение реакционной и пиролизной зон. Переменные электрические поля оказывали сильные эффекты на морфологию и структуру сажи.

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки агрегатов сажи ($a - \delta$), образующейся в ацетилено- ($a - \delta$) и бензолкислородном (δ) пламенах, горящих при $p = 30$ Торр, во внешнем постоянном (a) и переменном ($b - \delta$) электрических полях частотой 50 (b), 400 (c) и 1000 Гц (g, δ); на рис. 1, $e - z$ — электронограммы агрегатов, показанных на рис. 1, a, g, δ соответственно. На рис. 1, a, δ видны цепочечно-подобные агрегаты, на рис. 1, b — агрегат из отдельных слабо связанных частиц. На рис. 1, a часть цепочечно-подобного агрегата и расположенные близко к нему частицы, покрытые слоем адсорбированного углерода, образуют плотный агрегат в виде ламели (см. также рис. 1, g). На рис. 1, e наблюдаются плотные агрегаты в виде капелек. Плотные агрегаты в виде ламелей и капелек преимущественно образовывались в пламенах ацетилена как в постоянном, так и в переменном электрическом поле. В пламенах в переменном электрическом поле размеры плотных агрегатов и частиц, из которых они состоят, с ростом частоты электрического поля увеличивались.

На картинах дифракции электронов (см. рис. 1, $e - z$) на плотных агрегатах видны четкие точечные рефлексы. Точечная электронограмма, приведенная на рис. 1, e , представляет собой базисную плоскость обратной решетки кристалла гексагональной системы. Изменение периодов дает значение параметра $a = 0,894$ нм. Для кристаллических включений,

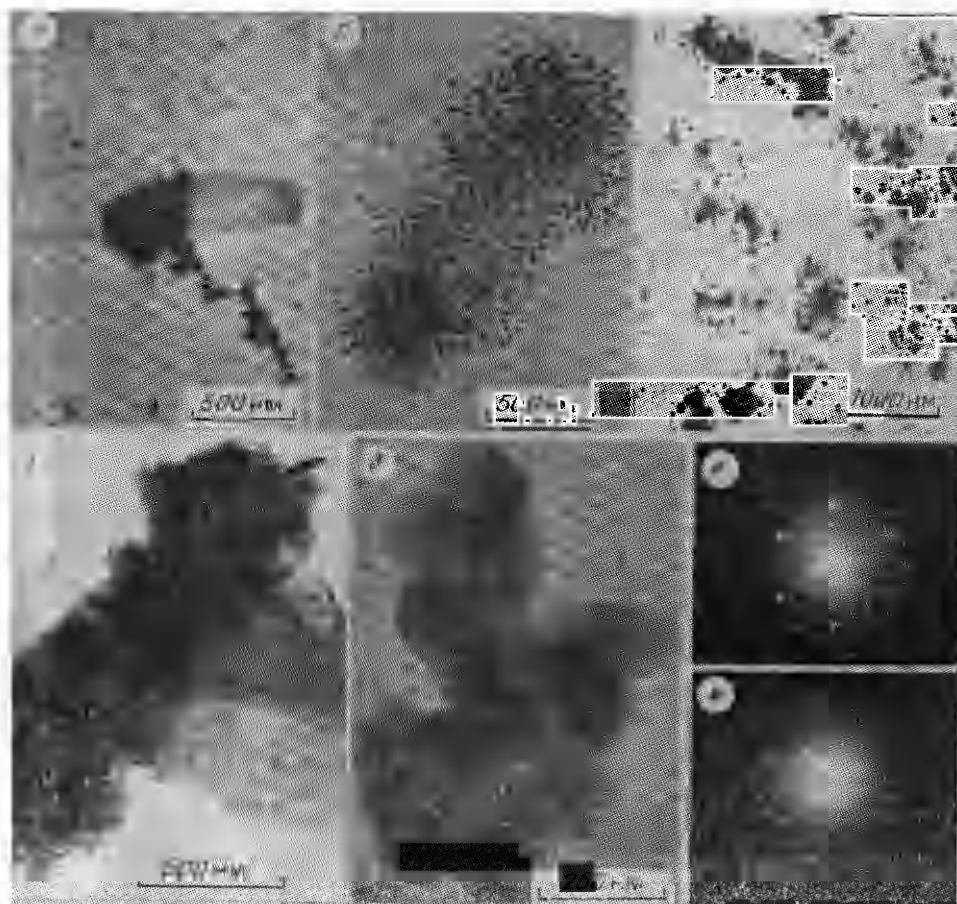


Рис. 1.

электроннограммы которых показаны на рис. 1, *ж, з, а* — 0,898 и 0,820 нм. Величины $a = 0,893$ и 0,824 нм гексагональных элементарных ячеек равны параметрам α - и β -карбина [6] соответственно. В ИК-спектрах бензольной сажи наблюдалась отчетливая полоса поглощения в области 1600 см^{-1} , являющаяся фундаментальной полосой β -карбина [7]. Таким образом,

в пламенах ацетилена и бензола в электрическом поле одновременно образуются графитообразный и цепочечный углерод. В пламени ацетилена преимущественно получают полииновые $-(\text{C}\equiv\text{C}-)_n$, а в пламени бензола кумуленовые цепи $(\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C})_n$.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки первичных сажевых агрегаций, образующихся в пламени ацетилена (*а, б, г, е*), и бензола (*в, д, ж*) в отсутствие (*а — е*) и при наложении электрического (*г, д*) и магнитного (*е, ж*) полей.

Пространственные структуры, показанные на рис. 2, *а, б*, представляют собой сетки, а на рис. 2, *в* — поле мельчайших слабосвязанных частичек. Сетка, приведенная на рис. 2, *а*, состоит из удлиненных ориентированных частиц и нитей, связывающих частицы в направлении их преимущественной ориентации x . Видны также формирующиеся поперечные шпильки, соединяющие частицы в направлении y , перпендикулярном направлению преимущественной ориентации системы. Сетка на рис. 2, *б* состоит из приблизительно сферических частиц, сшитых поперечными и продольными связями, и характеризуется множеством пустот и разрывов. На рис. 2, *г, д* наблюдаются слабосвязанные частицы, близкие по форме

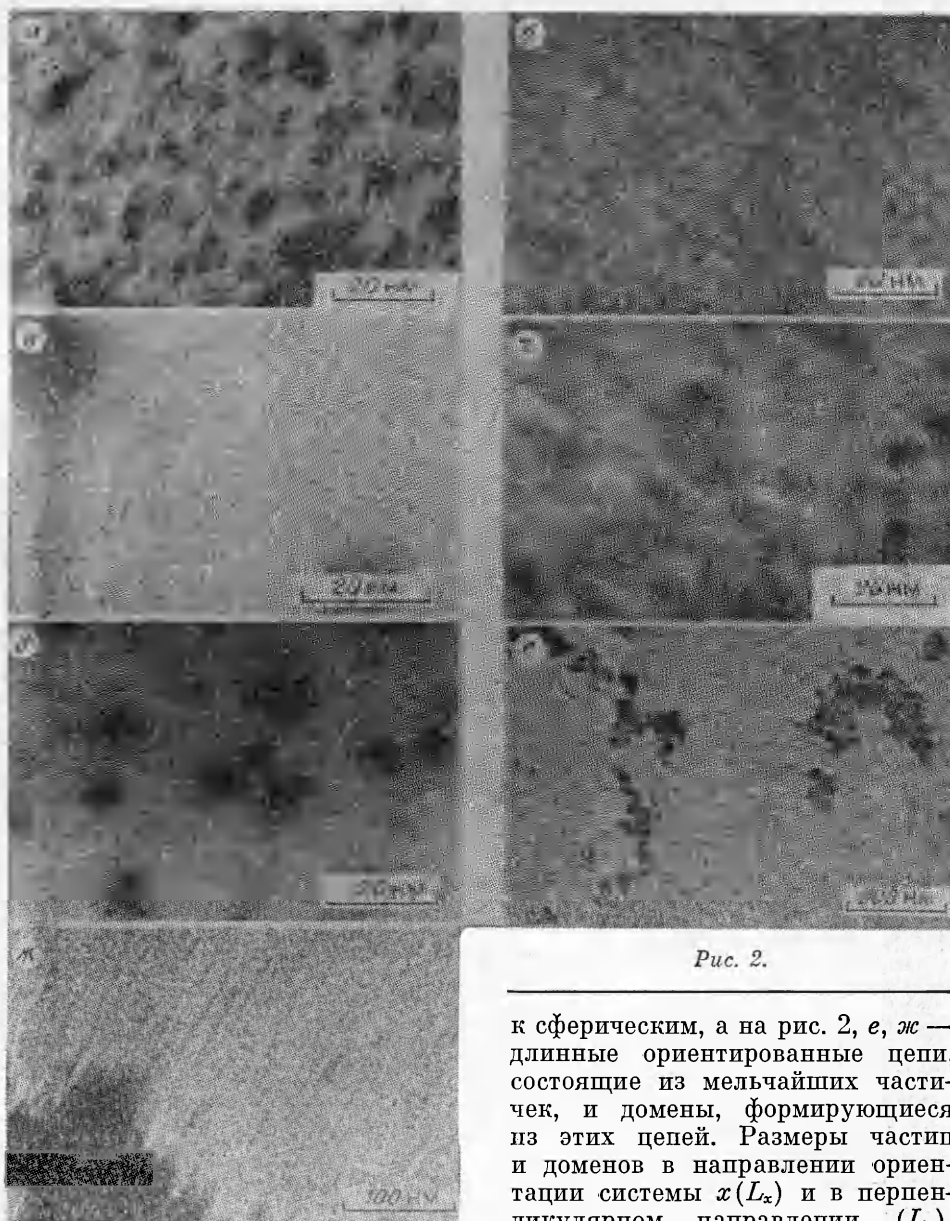


Рис. 2.

к сферическим, а на рис. 2, *е, ж* — длинные ориентированные цепи, состоящие из мельчайших частичек, и домены, формирующиеся из этих цепей. Размеры частиц и доменов в направлении ориентации системы $x(L_x)$ и в перпендикулярном направлении (L_y), а также расстояния b_x и b_y между

частицами в направлениях x и y соответственно приведены в таблице.

Из таблицы видно, что размеры первичных частиц ацетиленовой сажи, образующихся в пламени в отсутствие и при наложении постоянного электрического поля, $L_y \leq 2$ нм, расстояние наибольшего сближения частиц $b_y \geq 2$ нм. Под действием переменного электрического поля в пламенах ацетилена и бензола образуются частицы, размеры которых превышают размеры первичных частиц более чем в 2 раза, расстояние между частицами превышает расстояние наибольшего сближения частиц более чем в четыре раза, что связано с коагуляцией заряженных первичных частиц. Увеличение расстояния между частицами вследствие роста сил кулоновского отталкивания между частицами при удвоении электрического заряда затрудняет их переход в связанное состояние, препятствует образованию сетки, смещает процесс образования сажевых агрегатов на более поздние стадии формирования сажевого аэрозоля.

Задержка образования пространственной структуры приводит к тому, что в пламенах возникают большие макромолекулы и радикалы в

Размеры первичных сажевых частиц

Смесь	Давление	E , В/см	f , Гц	b , Тл	L_x , нм	L_y , нм	b_x , нм	b_y , нм
$C_2H_2 + O_2$	1,6	—	—	—	2,0	2,0	4,0	2,6
	1,6	70	—	—	4,0	1,8	5,5	2,0
	160	—	—	—	2,0	2,0	2,5	2,3
	160	200	50	—	4,1	4,2	11,2	10,2
	160	200	400	—	5,8	5,5	10,4	8,1
	160	200	1000	—	5,0	4,5	9,3	9,3
	160	—	—	0,5	5,1	12,3	—	—
$C_6H_6 + O_2$	160	200	1000	—	6,5	4,5	9,0	9,0
	160	—	—	0,5	28	26,0	—	—

сверхравновесных концентрациях. Помимо графитоподобных слоев в пламени ацетилена образуются длинные полииновые цепи $(-C=C-)_n$, в пламени бензола — длинные кумуленовые цепи $(=C=C=)_n$. С переходом в связанное состояние частиц, приводящим к образованию физической поверхности, происходит быстрое осаждение цепочечных и гексагональных структур на сформированной физической поверхности. Последнее обуславливает образование в пламени плотных агрегатов в виде ламелей и капелек.

Интересен факт формирования в пламени бензола в переменном электрическом поле как частиц, так и связей между ними (см. рис. 2, ∂) из одних и тех же мельчайших частичек углерода (см. рис. 2, ϵ). Можно предположить, что частицы и нити, образующиеся в ацетиленовом пламени (см. рис. 2, $a, б, г$), также состоят из этих мельчайших частичек. Действительно, при внимательном рассмотрении можно заметить, что как первичные частицы, так и продольные и поперечные связи между ними формируются из этих частичек. Тот факт, что наблюдаемые мельчайшие частички углерода образуют первичные частицы и связи между ними, позволяет сделать вывод, что обнаруженные мельчайшие частички углерода — основные структурные единицы сажи. Последние, вероятно, имеют форму, близкую к сфероидальной. Их диаметр сравним с диаметром молекулы C_{60} , равным 0,7 нм [8].

На рис. 2, e видно, что структурные единицы сажи имеют боковые цепи, обеспечивающие их ориентацию в пламени в магнитном поле и быстрый переход этих единиц углерода в связанное состояние. Быстрый переход структурных единиц углерода в пламени в связанное состояние не позволяет их обнаружить масс-спектрометрически [9], несмотря на то, что они могут формироваться в пламенах в больших концентрациях. Первичные частицы сажи представляют собой кластеры, состоящие из хаотически расположенных структурных единиц, связанных между собой боковыми цепями. Сшивка первичных частиц нитями, образованными теми же единицами углерода, приводит к образованию длинных непрерывных нитей или лент, наблюдаемых в саже и других углеграфитовых материалах методами электронной микроскопии высокого разрешения [10].

В пламенах бензола структурные единицы сажи образуются в больших концентрациях (примерно в 2 раза больше), чем в пламени ацетилена. Однако структурные единицы углерода у ацетиленовой сажи имеют значительно более длинные боковые цепи, что обуславливает образование в пламени ацетилена доменов относительно малых размеров по сравнению с размерами доменов, получаемых в пламени бензола в магнитном поле. Боковые цепи структурных единиц ацетиленовой сажи имеют полииновую, а бензольной сажи — кумуленовую структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения.— М.: Энергия, 1976.— 206 с.
2. Mayo P. J., Weinberg F. J. On the size, charge and number-rate of formation of carbon particles in flames subjected to electric fields // Proc. Roy. Soc. (L).— 1970.— A319, N 1538.— P. 351—371.
3. Таран Э. Н., Присяков В. Ф. Влияние электрического поля на спектр излучения и образование сажи при горении углеводородов // Структура газозаженных пламен: Материалы 2-го Междунар. семинара «Структура газозаженных пламен».— Новосибирск: ИТПМ, 1988.— Ч. III.— С. 96—106.
4. Таран Э. Н., Присяков В. Ф. О природе сажи // Там же.— Ч. I.— С. 104—113.
5. Taran E. N., Prisyakov V. Ph. Spectroscopic studies of electric discharges in fuel-rich hydrocarbon flame // Abstr. Europhys. Conf. X — ESCAMPIG — 90 — European Phys. Soc.— 1990.— P. 343—344.
6. Касаточкин В. Н., Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П. и др. О полиморфизме карбина // Докл. АН СССР.— 1974.— 214, № 3.— С. 587—589.
7. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Евсюков С. Е. и др. Инфракрасные спектры карбина // Там же.— 1988.— 298, № 6.— С. 1431—1434.
8. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Кластер C_{60} — новая форма углерода // УФН.— 1991.— 161, № 7.— С. 173—192.
9. Gerhardt Ph., Löffler S., Homann K. H. Polyhedral carbon ions in hydrocarbon flames // Chem. Phys. Lett.— 1987.— 137, N 4.— P. 306—310.
10. Van L. L. Direct study of structural imperfections by highresolution electron microscopy. Surface and defect properties of solids // The Chem. Soc. (L.).— 1972.— 1.— P. 54—94.

г. Днепропетровск

УДК 614.841.12

В. Н. Дашевский, Б. С. Филков

АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ ДИФфуЗИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ, СОСРЕДОТОЧЕННОМ В ПРЕДПЛАМЕННОЙ ЗОНЕ

Описаны результаты экспериментов по влиянию постоянного электрического поля на диффузионное горение пропан-бутана. Исследованы особенности экспериментально обнаруженного автоколебательного режима горения, заключающегося в строго периодическом изменении поверхности фронта пламени при фиксированном расходе топлива и постоянной разности потенциалов на электродах. Предложена гипотеза, качественно объясняющая полученные эффекты.

Эксперименты по изучению воздействия поля на диффузионные пламена проводились на установке, показанной на рис. 1. Измерялись изменения напряжения и тока в разрядном промежутке, площади поверхности пламени (по величине интегрального излучения конуса пламени, изображение которого фокусировалось на фотодиоде), а также интенсивности излучения радикалов CH^* и C_2^* из пригорелочной области пламени. Расход топлива варьировался от 2 до 6 $см^3/с$.

Установлено, что при положительной полярности центрального электрода, начиная с напряжения $V = 2$ кВ, интенсифицировались процессы сажеобразования, поверхность пламени несколько увеличивалась, а интенсивность излучения радикалов CH^* и C_2^* уменьшалась. При увеличении напряжения эта тенденция сохранялась вплоть до пробоя, который наступал при $V = 8,2$ кВ. Ток в межэлектродном промежутке с ростом напряжения вплоть до пробоя рос линейно.

Нетривиальные результаты получены для случая, когда направление поля изменялось на противоположное. Здесь изучены два варианта наложения поля: когда внешний электрод выполняется в виде кольца либо спирали, охватывающей определенную часть высоты пламени.