

## АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

П. А. Теснер, В. Г. Кнорре

(Москва)

В работах [1, 2] на основе экспериментального изучения скорости образования сажевых частиц сделан вывод, что характерной особенностью этого процесса является наличие резкого максимума на кривой скорость образования частиц — время. Этот максимум был объяснен с позиций цепного разветвленного процесса с участием активных частиц. При этом предполагалось, что ускорение процесса объясняется разветвлением, а замедление — гибелью активных частиц на поверхности образующихся сажевых частиц.

Экспериментальные результаты [1, 2] были обработаны по уравнению Семенова для разветвленного цепного процесса с квадратичными обрывами [3]. При этом было получено хорошее согласие с экспериментом.

Однако использование уравнения Семенова в данном случае носит формальный характер в связи с тем, что экспериментальные результаты относятся к сажевым частицам, а уравнение Семенова к активным. В настоящей работе дан вывод уравнений, при помощи которых можно связать скорость образования активных частиц с определяемой из эксперимента скоростью образования частиц сажи. Применение этих уравнений для обработки экспериментальных результатов свободно от формальных недостатков, связанных с применением уравнения Семенова к рассматриваемой системе.

Будем рассматривать образование сажевых частиц как цепной разветвленный процесс, осуществляемый некоторыми активными частицами. Будем считать, пока в общем виде, что такими активными частицами являются углеводородные радикалы. Вопрос о природе этих радикалов рассмотрен подробнее ниже.

Напишем уравнение, аналогичное уравнению Семенова,

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g)n - g_0 N n, \quad (1)$$

где  $n$  — концентрация активных частиц ведущих процессов;  $n_0$  — скорость самопроизвольного зарождения активных частиц,  $f$  — коэффициент линейного разветвления;  $g$  — коэффициент линейного обрыва;  $g_0$  — коэффициент квадратичного обрыва;  $N$  — концентрация сажевых частиц,  $1/\text{см}^3$ .

Уравнение (1) отличается от уравнения Семенова последним членом, выражающим «квадратичные» обрывы. Вместо  $n^2$  здесь записано произведение  $Nn$ , которое выражает гибель активных частиц на образовавшихся сажевых частичках.

Однако уравнение (1), описывающее изменение концентрации активных частиц во времени, не дает возможности связать происходящий процесс с результатами эксперимента, которые получаются в виде зависимости числа сажевых частиц от времени. Поэтому необходимо сделать дополнительные предположения, дающие возможность составить аналогичное уравнение для  $N$ . Они сводятся к следующему: скорость образования сажевых частиц определяется процессом взаимодействия актив-

ных частиц с молекулами исходного углеводорода и процессом перехвата активных частиц сажевыми частицами, который тормозит образование новых частиц. Поэтому суммарная скорость для  $N$  запишется

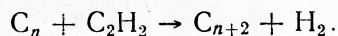
$$\frac{dN}{dt} = (a - bN)n, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  некоторые коэффициенты.

Решая совместно уравнения (1) и (2) можно получить распределение  $N=N(t)$ . Эта система была применена для обработки экспериментальных результатов, приведенных в работах [1, 2]. Однако решение такой системы не может быть получено в конечном виде. В связи с этим оно было проведено на электронной вычислительной машине «Наири». Эксперимент дает зависимость  $N=N(t)$ , откуда может быть определено значение  $N = N_{\max}$  и соответствующее время  $t = t_{\max}$ . При  $t = t_{\max}$  правая часть уравнения (2) обращается в нуль, поэтому

$$a = b N_{\max}.$$

Физический смысл коэффициента  $a$  можно связать с константой скорости образования сажевых частиц и, следовательно, обратной величиной этого коэффициента имеет смысл периода индукции. Из рассматриваемого эксперимента величина периода индукции не может быть надежно определена. Ее можно оценить следующим образом. Примем в качестве минимального размер частицы порядка  $10 \text{ \AA}$ . Такая частица содержит около 50 атомов углерода. Следовательно, если она образовалась из ацетилена, для этого нужно 25 элементарных актов реакций



(Представление о том, что происходит постепенное укрупнение частицы за счет обогащения ее углеродом, нашло прямое экспериментальное подтверждение в работе [4]).

Примем, что вначале активные соударения происходят при каждом ударе растущего радикала с молекулой ацетилена, т. е., что  $E=0$ . В дальнейшем активность радикала падает, энергия активации возрастает. Закон этого роста неизвестен, но величина энергии активации в конце процесса известна. Ее можно принять равной энергии активации процесса роста пироуглерода при термическом разложении ацетилена. По данным работы [5], она составляет около  $30 \text{ ккал/моль}$ . Если принять линейный закон изменения энергии активации, то время образования минимальной частицы может быть оценено по частоте активных соударений. Действительно, общее число соударений, испытываемых одной молекулой при заданных условиях проведения опыта (концентрация исходного продукта  $1+3\%$ ) составляет около  $10^9$ . Частота активных соударений при энергии активации, равной  $30 \text{ ккал/моль}$ , составит около  $10^{5,8}$ , т. е. время между активными соударениями будет порядка  $3 \text{ мксек}$ . Если принять для всех двадцати пяти активных соударений, приводящих к образованию углеродной частицы, среднюю частоту, то это дает суммарное время от первого до конечного соударения порядка  $10^{-5} \text{ сек}$ .

В опытах [6] эта величина определялась для термического разложения ацетилена в ударной трубе и также имеет порядок  $10^{-5} \text{ сек}$ . При проведении расчета для коэффициента  $a$  принималась величина, соответствующая этому значению. Для образования минимальной частицы при термическом разложении ароматических углеводородов эта величина должна быть существенно меньше, так как число атомов углерода в

молекуле ароматических соединений больше, а «конечная» энергия активации меньше. При расчетах эта величина принималась на порядок меньше, чем для ацетилена, т. е.  $10^{-6}$  сек.

Указанная оценка коэффициента  $a$  дает возможность определить коэффициент  $b$  во втором уравнении. Однако число неизвестных коэффициентов все еще остается слишком большим для прямого подбора. Поэтому вначале проводилось решение упрощенной системы:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g)n; \quad (3)$$

$$\frac{dN}{dt} = an.$$

Решение такой системы, описывающее начало кривой, можно получить в конечном виде, и, следовательно, по точкам экспериментальной кривой оценить коэффициенты. Так как в конечное выражение входят коэффициенты  $(f-g)$  и произведение  $n_0$ , то, используя оценку  $a$ , можно получить  $(f-g)$  и  $n_0$ . Эти значения использовались в качестве первого приближения для подбора решения общей системы, описывающей экспериментальную зависимость  $N=N(t)$ .

Полученные результаты приведены в виде графиков на рис. 1, 2, а значения соответствующих коэффициентов в таблице.

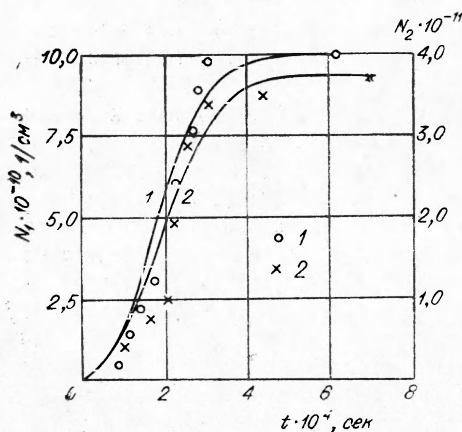


Рис. 1. Сравнение теоретической зависимости концентрации сажевых частиц от времени при разложении зеленого масла в турбулентном потоке продуктов полного горения с экспериментом [2].  
1 —  $T=1600^\circ\text{K}$ ; 2 —  $T=1630^\circ\text{K}$ .

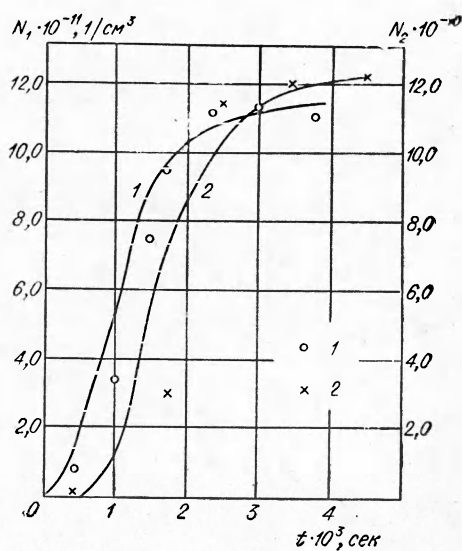


Рис. 2. Сравнение теоретической зависимости концентрации сажевых частиц от времени в ацетилено-водородном пламени с экспериментом [1].  
1 —  $T=2220^\circ\text{K}$ , диаметр горелки 1 мм; 2 —  $T=2170^\circ\text{K}$ , диаметр горелки 3 мм.

Как видно из графиков расчетные данные удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Поскольку решение довольно сильно зависит от параметров  $a$  и  $n_0$  (и значительно слабее от  $g_0$  и  $(f-g)$ ), то это позволяет считать, что при данном  $a$  параметр  $n_0$  может быть опреде-

Константы  $a$ ,  $b$ ,  $n_0$  и энергия активации образования радикалов-зародышей

Источник	$a$	$b$	$n_0$	$E$ , ккал/моль	
				вычисления авторов	по данным [1, 2]
[1]	$10^5$	$0,8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{13}$	180	169
[1]	$10^5$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	170	171
[2]	$10^6$	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{12}$	120	118
[2]	$10^6$	$0,27 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{13}$	110	126

Примечание.  $g_0 = 10^{-9}$ ;  $f - g = 10^2$ .

лен с довольно хорошей точностью. Учитывая возможные ошибки в определении  $a$ ,  $n_0$  можно определить с точностью до двух порядков. Наибольший интерес представляют значения константы  $n_0$ , так как они позволяют оценить энергию активации процесса образования первичных радикалов-зародышей, т. е. дают некоторые сведения о механизме процесса.

Действительно, если предположить, что радикалы-зародыши образуются в результате мономолекулярной реакции разрыва, то

$$n_0 = 10^{13} \cdot \text{Ne}^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4)$$

где  $10^{13}$  — частота колебаний атомов в молекуле по разрываемой связи;  $E$  — энергия активации, ккал/моль.

Результаты расчета по уравнению (4) приведены в таблице. При этом точность в определении  $n_0$  позволяет считать, что энергия активации процесса зарождения активных частиц может быть, в свою очередь, определена с ошибкой в пределах 10 ккал. В последней графе этой таблицы приведены значения энергии активации, полученные ранее по уравнению Семенова. Из сравнения видно, что новые значения близки к прежним. В связи с этим можно подтвердить выводы относительно механизма процесса, сделанные в работах [1, 2].

Специфической особенностью процесса образования сажевых частиц является высокая энергия активации возникновения активных частиц. Такими частицами, скорее всего, являются углеводородные радикалы. Однако в связи с большой энергией активации далеко не каждый углеводородный радикал может быть радикалом-зародышем. В случае ацетилена наиболее вероятным первичным радикалом-зародышем можно считать радикал  $C_2$ , образование которого по реакции  $C_2H_2 \rightarrow C_2 + H_2$  требует порядка 150 ккал/моль.

Для образования сажи из толуола или зеленого масла энергия активации образования радикалов-зародышей по приведенному выше уравнению имеет порядок 115 ккал/моль.

В настоящее время нет данных, которые позволили бы решить, что представляют собой первичные радикалы-зародыши. По-видимому, это осколки или скорее углеродные скелеты ароматических соединений, потерявшие свою стабильность в результате отрыва атома водорода.

Поступила в редакцию  
1/XI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Д. Снегирева, П. А. Теснер. Тр. ВНИИГАЗ. Вып. 40'48, «Гедра», 1968.
2. В. Ф. Суровикин, П. А. Теснер. Газовая промышленность. 1965, 5.
3. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
4. D. Gau, G. B. Kistakowsky a. o. J. Chem. Phys., 1965, 43, 5.
5. П. А. Теснер, В. Н. Альтшулер. Газовая промышленность. 1969, 6.
6. C. F. Aten, E. F. Greene. Disc. Faraday Soc., 1956. 22, 162.

УДК 536.468

### ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ИОНИЗАЦИОННОГО ТОКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТРУКТУРЫ ТУРБУЛЕНТНОГО ПЛАМЕНИ

Е. Хомяк, Ю. Ярославский

(Варшава)

Проблема установления структуры турбулентного пламени, являющаяся одной из основных в теории сгорания, еще далеко не решена. На первый взгляд кажется, что задача проста. Следует ответить на вопрос: присутствуют ли в турбулентном пламени ламинарные фронты и в каких условиях, какова структура и конфигурация этих фронтов, есть ли в этом пламени зона объемной реакции, в каких условиях появляются промежуточные структуры.

Главная трудность заключается в выборе метода. Оптические методы мало эффективны, так как наблюдаемую структуру можно объяснить произвольно, а измерения температуры и химического состава газов не нашли широкого применения из-за сложности реализации точных местных измерений. Для решения проблемы пламя рассматривалось как плазма. Хотя происхождение и характер ионизации пламени являются до сих пор спорными, существует много данных для предположения, что характер ионизации в разных местах пламени различный: в объемах, где происходит реакция, «производство» ионов в основном обязано химическим процессам, в остальных — имеет место термическая ионизация. Ионизация в зоне реакции, по крайней мере, на порядок выше термической (рис. 1).

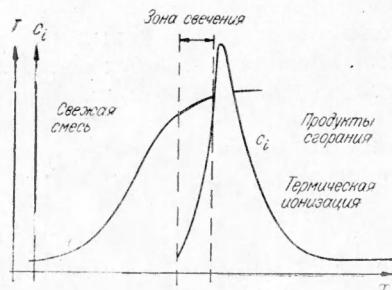


Рис. 1. Распределение температуры  $T$  и концентрации ионов  $c_i$  в ламинарном пламени.

Неоднородность ионизации можно использовать для исследования структуры пламени; если турбулентное пламя состоит из очагов ламинарного пламени, то наблюдаемая интенсивность ионизации должна изменяться от очень больших значений (когда зонд касается фронта пламени) к малым (когда зонд находится вне зоны горения). Промежуточные значения должны выступать относительно редко. Если же турбулентное пламя состоит из мслей, в которых происходит в различных стадиях объемная реакция, то появление тока ионизации