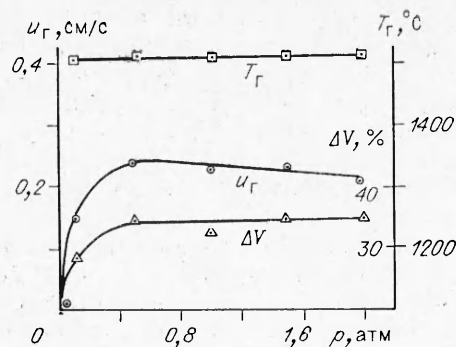


Рис. 4. Зависимости T_r , u_r и ΔV от давления аргона при горении $Ti + 0,3C + 0,0025C(-C_2F_4)-n$.



ние. Например, при наложении давления на горячий образец из $Ti + 0,3C + 0,0025C$ (ФТ-4) получаются практически беспористые материалы (состав $Ti + TiC$), которые можно использовать для изготовления штамповочного инструмента.

Таким образом, экспериментально обнаружены и исследованы различные тепловые режимы горения систем титан — галогенсодержащий полимер и критический переход от одного режима к другому при варьировании температуры поджигания. Найдены условия образования беспористых материалов на основе карбида титана с титановой связкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартirosян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г. Неединственность стационарных режимов при горении смесей порошков циркония и сажи в водороде // ФГВ.— 1983.— 19, № 5.— С. 39.
2. Мартirosян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г. Экспериментальные наблюдения неединственности стационарных режимов горения в системах с параллельными реакциями // Там же.— № 6.— С. 22.
3. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г. и др. Спектрально-оптическое исследование механизма горения смесей титана с углеродом // Там же.— 1977.— 13, № 2.— С. 186.
4. Широ В. М., Доронин В. Н., Боровинская И. П. Исследование концентрационной структуры, волны горения системы титан — углерод // Там же.— 1980.— 16, № 4.— С. 13.
5. Резниченко В. А., Устинов В. С., Карязин И. А. и др. Химическая технология титана.— М.: Наука, 1983.

г. Ереван

Поступила в редакцию 5/VI 1991,
после доработки — 11/XII 1991

543.825.3 : 542.921.4 : 539.215.4

П. А. Теснер

ЗАРОДЫШИ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ — РАДИКАЛЫ

Образование сажевых частиц при термическом разложении и горении углеводородов является радикальным процессом. Кинетика сажеобразования определяется двумя противоположно направленными процессами: образование радикалов-зародышей и их гибель на поверхности растущих частиц.

Вопросу образования сажи при горении посвящена большая литература и подробные обзоры [1—6]. Тем не менее, понимание химического процесса, в результате которого молекулы углеводородов превращаются в частицы сажи, совершенно недостаточно. Известно, что образованию сажевой частицы предшествует образование зародыша. Но нет ясности, что это такое. Поэтому, по-видимому, в литературе появилось понятие «предшественник сажеобразования». В качестве таких предшественников предлагаются самые различные соединения [7—10].

В работе [11] высказано предположение, что зародышами сажевых частиц должны быть углеводородные радикалы. Предполагалось, что в результате радикального процесса образуется обогащенный углеродом радикал (радикал-зародыш), который способен обеспечить рост сажевой частицы за счет взаимодействия с молекулами исходного углеводорода. Многие экспериментальные результаты подтверждают справедливость высказанной гипотезы. В настоящей работе дано обобщение этих результатов.

Для построения механизма любого химического процесса необходимо знание энергии активации. Образование сажевых частиц — сложный химический процесс, и экспериментально определяемая величина представляет собой кажущуюся или брутто-энергию активации. Для ацетилена, по данным [12, 13], она составляет 80—100 ккал/моль. Отсюда следует, что лимитирующим элементарным процессом сажеобразования является реакция с высокой энергией активации. Это подтверждает представление о радикальной природе зародыша.

В работах [14, 15] собраны кинетические константы скорости роста пироуглерода (ПУ) при термическом разложении ряда углеводородов и показано, что закономерности роста пироуглерода, образующегося на плоской поверхности и на поверхности сажевых частиц, практически не отличаются.

В [16] найденные константы применены для расчета скорости роста сажевых частиц, образующихся при термическом разложении метана. Обнаружено, что фактическая скорость роста примерно на 2 порядка выше найденной расчетом по константам, полученным в условиях отсутствия сажеобразования. Высказано предположение, что ускорение роста частиц в условиях сажеобразования вызывается гибелью на поверхности зародышей, имеющих природу радикалов. Этот эффект отмечен в [14, 15] и подтверждается рядом экспериментальных результатов, показывающих, что участие радикалов в процессе роста углеродной поверхности приводит к значительному ускорению процесса.

В ряде работ по измерению скорости роста сажевых частиц при термическом разложении углеводородов в слое сажи при малой концентрации углеводорода наблюдали своеобразное нарушение первого порядка скорости роста. В [17] показано, что названный эффект объясняется ускорением роста ПУ за счет гибели на растущей поверхности углеводородных радикалов, генерируемых растущей поверхностью. При введении в газовую фазу водорода нарушение первого порядка скорости роста исчезает. Показано также, что наблюдаемое ускорение роста определяется не столько массой гибнущих зародышей, сколько возникновением при этом новых активных мест поверхностного роста.

В работах [18, 19] в режиме, предшествующем сажеобразованию, исследовалась скорость роста пироуглерода из метана, ацетилена и бензола при температуре до 1400 °С. Для предупреждения сажеобразования газ нагревался в трубках диаметром 1 мм при скорости потока до 100 м/с. Обнаружено, что при низкой концентрации углеводорода рост ПУ значительно ускоряется. Последнее можно объяснить присутствием углеводородов с атомными массами, большими, чем у исходных углеводородов, участием в процессе радикалов. Показано также, что одновременно значительно повышается энергия активации процесса, что также связано с наличием радикалов. В [20] также обнаружено вызываемое участием радикалов ускорение на 1—2 порядка роста пироуглерода при термическом разложении смесей метана с инертными газами.

Авторами [11, 21, 22] показано, что при термическом разложении толуола и при ламинарном диффузионном горении метана скорость образования частиц сажи имеет острый максимум по времени и продолжается 3—5 мс. Быстрое падение скорости объясняется гибелью зародышей на поверхности частиц.

В [23] обращено внимание на то, что сажевые частицы при горении этилена на плоской горелке образуются очень короткое время (примерно

2,5 мс при 1800 К). Высказано предположение, что прекращение образования сажевых частиц объясняется гибелью зародышей на поверхности растущих частиц. Автор [23] считает, что зародышами являются богатые энергией частицы, образующиеся во фронте горения. В [24] показано, что зародышами в описанной системе могут быть только радикалы, появляющиеся в зоне сажеобразования из ацетилена, концентрации которого составляет 3 %. Гибель этих зародышей в хорошем соответствии с описанными выше результатами приводит также к тому, что экспериментально найденная скорость роста на 2,5 порядка выше скорости роста, найденной расчетом по константам, полученным в отсутствие сажеобразования.

Радикальная природа зародышей определяет и быструю их гибель на поверхности и ускорение роста частиц. Следует подчеркнуть, что такой двойной эффект могут вызывать только радикалы, которые связываются с углеродной поверхностью практически при каждом ударе. Никакие «предшественники» сажевых частиц в виде стабильных молекул не могут погибать на поверхности с такой скоростью, как радикалы, так как взаимодействие их с поверхностью с образованием пироуглерода происходит со значительной энергией активации [14, 15]. Кроме того, этот процесс не может вызывать ускорение роста сажевых частиц.

В работе [25] показано, что при горении богатых смесей углеводородов на плоской горелке наблюдается значительное замедление роста частиц во времени, несмотря на то, что в продуктах горения концентрация углеводородов сохраняется постоянной. Это наблюдение также объясняется ускоряющим действием радикалов, которое уменьшается с падением температуры, так как энергия активации образования радикалов значительно выше энергии активации роста поверхности за счет гетерогенного разложения углеводородов.

В [26, 27] изучалось сажеобразование в смесях углеводород — четыреххлористый углерод. Было обнаружено, что в одних и тех же условиях концентрация сажевых частиц ниже, чем по аддитивному закону при раздельном сажеобразовании из отдельных компонентов процесса. Следовательно, в смеси имеет место ингибирование образования зародышей сажевых частиц как из молекул углеводорода, так и из молекул четыреххлористого углерода. Результаты экспериментов объяснены радикальной природой образования зародышей сажевых частиц как для углеводородов, так и для четыреххлористого углерода.

Наряду с рассмотренными выше результатами опытов, показывающими радикальную природу зародышей сажевых частиц, следует указать ряд работ, в которых рассматриваемая идея послужила основанием для построения математических моделей сажеобразования. Исследования до 1980 г. кратко рассмотрены в обзоре [3]. Не рассматривая по существу опубликованные затем работы [28—33], отметим представляющую наибольший интерес модель [31]. Она построена для сажеобразования при термическом разложении ацетилена и основана на кинетических константах элементарных радикальных реакций в предположении, что радикалом-зародышем является радикал $C_{10}H_2$. Модель [31] позволяет, во-первых, найти совпадающую с экспериментом энергию активации процесса образования частиц и, во-вторых, показывает, что за счет гибели радикалов на поверхности растущих частиц скорость роста на 2 порядка выше скорости в условиях отсутствия сажеобразования, что близко к экспериментальным наблюдениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lahaie J., Prado G. Mechanisms of carbon black formation. Chemistry and physics of carbon/Eds. P. L. Walker, P. A. Thrower.— N. Y.: Marcel Dekker, 1978.— Vol. 14.
2. Wagner H. G. Soot formation in combustion // 17th Symp. on Combust.— Pittsburgh, 1979.— P. 3.
3. Теснер П. А. Образование сажи при горении // ФГВ.— 1979.— 15, № 2.— С. 3.
4. Haynes B. S., Wagner H. G. Soot formation // Progr. Energy Combust. Sci.— 1981.— 7.— P. 229.

5. Calcote H. F. Mechanisms of soot nucleation in flames // *Combust. Flame.*— 1981.— 42.— P. 215.
6. Particulate carbon formation during combustion.— Warren (USA): Plenum Press, 1981.
7. Homann K. H. Carbon formation in premixed flames // *Combust. Flame.*— 1967.— 11.— P. 265.
8. Bittner J. D., Howard J. B. Pre-particle chemistry in soot formation. Particulate carbon formation during combustion.— Warren (USA); Plenum Press, 1981.— P. 109.
9. Abrahamson J. Saturated platelets are new intermediates in hydrocarbon pyrolysis and carbon formation // *Nature.*— 1977.— 266, N 5600.— P. 323.
10. Franklach M., Takai S., Durgaprasad M. et al. // Soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, allene and 1—3 butadiene // *Combust. Flame.*— 1983.— 54.— P. 81.
11. Теснер П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы.— М.: Химия, 1972.
12. Теснер П. А., Кнорре В. Г., Снегирева Т. Д. Кинетика сажеобразования при горении метано-кислородных смесей. Кинетика химических реакций // *Материалы VI Всесоюз. симп. по горению и взрыву.*— Черногоровка, 1980.— С. 103.
13. Теснер П. А., Рафалькес И. С., Кнорре В. Г. Кинетика сажеобразования из ацетилена при давлении ниже атмосферного // *Проблемы технологического горения.*— Черногоровка, 1981.— Т. 1.— С. 7.
14. Tesner P. A. Kinetics of pyrolytic carbon formation. Chemistry and physics of carbon/Ed. P. A. Thrower.— N. Y.: Marcel Dekker, 1984.— P. 65.— Vol. 19.
15. Теснер П. А. Кинетика образования пироуглерода. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ.— М.: ВИНТИ, 1987.— Т. 16.
16. Арефьева Э. Ф., Теснер П. А. Скорость роста сажевых частиц // *Вторая Всесоюз. конф. по технологическому горению.*— Черногоровка, 1977.
17. Теснер П. А., Текульва Т. В., Снегирева Т. Д. О причинах нарушения кинетики первого порядка процесса образования пироуглерода из метана // *Химия твердого топлива.*— 1980.— № 4.— С. 114.
18. Арефьева Э. Ф., Теснер П. А. Образование пироуглерода из метана и ацетилена при температуре 1350—1500 °С // *ФГВ.*— 1986.— 22, № 3.— С. 73.
19. Арефьева Э. Ф., Теснер П. А. Образование пироуглерода из бензола при температуре до 1400 °С // *Кинетика и катализ.*— 1987.— 28.— С. 184.
20. Кугучин А. Е., Внуков С. П. Влияние инертных газов на скорость образования пироуглерода при термическом разложении метана // *Кинетика и катализ.*— 1990.— 31.— С. 731.
21. Суровикин С. Ф., Теснер П. А. Образование сажи при разложении углеводородов в высокотемпературном потоке продуктов полного горения // *Газовая промышленность.*— 1965.— № 5.— С. 44.
22. Снегирева Т. Д., Теснер П. А. Кинетика образования сажевых частиц в ацетиленоводородном диффузионном пламени // *Всесоюз. НИИ природных газов.*— М.: Недра, 1969.— Вып. 40/48.
23. Harris S. J. Why does soot inception stop? // *Combust. Flame.*— 1986.— 66.— P. 211.
24. Теснер П. А. Почему прекращается образование сажевых частиц // *ФГВ.*— 1989.— 25, № 6.— С. 135.
25. Wagner H. G. Mass growth of soot. Soot in combustion system/Eds. J. Lahaye, G. Prado.— N. Y.: Plenum Press, 1983.
26. Теснер П. А., Рафалькес И. С., Шурунов С. В. Образование сажи при термическом разложении смеси метан — четыреххлористый углерод // *Кинетика и катализ.*— 1988.— 29.— С. 728.
27. Теснер П. А., Шурунов С. В. Образование сажи при термическом разложении смеси бензол — четыреххлористый углерод // *Там же.*— 1990.— 31.— С. 202.
28. Теснер П. А., Гутор И. М., Кнорре В. Г. и др. О механизме начальной стадии термического распада ацетилена при высоких температурах // *Хим. физика.*— 1983.— № 8.— С. 1103.
29. Кнорре В. Г., Прихоженко А. И., Дубовицкий А. Я. и др. Численный метод решения бесконечной кинетической системы, описывающей процесс сажеобразования // *Там же.*— С. 1106.
30. Дубовицкий А. Я., Кнорре В. Г., Манелис Г. Б. и др. Численное моделирование кинетики цепной реакции фазообразования // *ЖФХ.*— 1984.— 58.— С. 1667.
31. Крестинин А. В. Кинетическая модель сажеобразования из ацетилена в разбавленных смесях при температуре выше 1600 К // *Хим. физика.*— 1987.— № 3.— С. 242.
32. Бакиров Ф. Г., Баширов Н. Х., Захаров В. М. и др. Образование сажи при горении гомогенных гексановоздушных смесей при давлениях до 1,5 МПа // *ФГВ.*— 1982.— 18, № 3.— С. 51.
33. Бакиров Ф. Г., Захаров В. М., Полецук И. З. и др. Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородных топлив.— М.: Машиностроение, 1989.

г. Москва

Поступила в редакцию 8/II 1991