

Первыми во фронте пламени ацетилена образуются такие же ионы, как в пламенах углеводородов [8]: CNO^+ , CNO_2^+ и ион 32 а. е. м. Относительная скорость образования первичных ионов зависит от коэффициента избытка окислителя. Для CNO_2^+ она максимальна в околостехиометрическом пламени, для CNO^+ — в более богатом топливом, а для иона 32 а. е. м. — в более бедном. В исследуемом интервале α ион C_3H_3^+ в ацетиленовом пламени не является первичным.

Таким образом, закономерности образования ионов во фронте и непосредственно перед ним в ацетиленовом пламени близки к наблюдающимся в пламенах других топлив, тогда как в низкотемпературной области они различны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Calcote H. F. // Combust. Flame.— 1981.— 42, N 3.— P. 215—242.
2. Fialkov A. B., Larionova I. A., Fialkov B. S. // 23th Int. Symp. of Combust.— Combust. Inst., 1990.— P. 347—353.
3. Фялков А. Б., Ларионова И. А., Фялков Б. С. // Структура газофазных пламен: Материалы Междунар. семинара по структуре газофазных пламен.— Новосибирск, 27—31 июля 1986.— Новосибирск, 1988.— Ч. I.— С. 187—205.
4. Кеандопуло Г. И., Дубинин В. В. Химия газофазного горения.— М.: Химия, 1987.— 241 с.
5. Ларионова И. А., Фялков А. Б., Фялков Б. С. и др. // Хим. физика.— 1990.— 9, № 12.— С. 1596.
6. Фялков А. Б., Муравлев В. К., Фялков Б. С. О влиянии электрического поля на излучение радикалов C_2^* и CN^* в углеводородных пламенах // ФГВ.— 1981.— 17, № 2.— С. 152.
7. Фялков А. Б., Фялков Б. С. Экспериментальное определение первичных и промежуточных ионов во фронте пламени // Там же.— 1988.— 24, № 5.— С. 70.
8. Фялков А. Б. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Караганда, 1984.— 224 с.
9. Nayhurst A. N., Jones H. R. N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans.— 1987.— 2, N 83.— P. 21.

г. Караганда

УДК 539.215.4 : 542.921.4

А. Ф. Баранов, В. Ф. Присняков, Э. Н. Таран

РАННИЕ СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ САЖИ В ДИФфуЗИОННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ВСТРЕЧНЫХ СТРУЯХ

Изучены ранние стадии образования сажи в углеводородных пламенах низкого давления на встречных струях. Предложен механизм образования агрегатов и отдельных сферических частиц сажи. Предполагается, что образованию физической поверхности предшествует возникновение каркаса из углеродных цепочечных молекул в результате их поляризационного и дипольного взаимодействий с заряженными зародышами сажи.

При сжигании углеводородов сравнительно простые молекулы топлива, содержащие небольшое количество атомов, быстро превращаются в огромный агрегат, состоящий из 10^6 — 10^7 атомов углерода. Структура и размеры сферических частиц (10—50 им), образующих эти агрегаты, очень слабо зависят от условий сжигания топлива и его природы. Электронно-микроскопические исследования сажи позволили обнаружить в частице определенную структуру: около ее края изогнутые углеродные слои следуют за очертаниями поверхности и имеют более высокую плотность, а внутри они расположены более или менее регулярно вокруг определенных центров [1, 2]. Предполагается, что такая структура мо-

© А. Ф. Баранов, В. Ф. Присняков, Э. Н. Таран, 1993.

7 Физика горения и взрыва № 3, 1993 г.

97

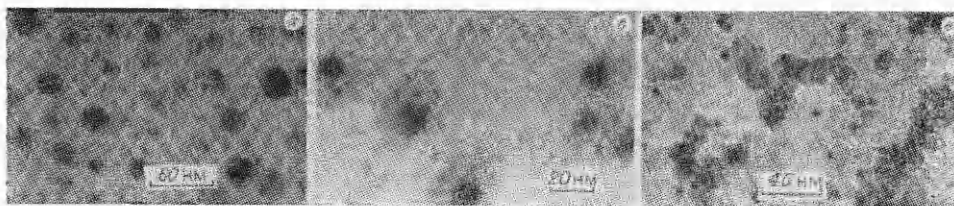


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки проб сажи, образующейся в диффузионных углеводородных пламенах на встречных струях.
a, б — пламя ацетилена в переменном и постоянном электрических полях напряженностью 200 В/см соответственно, частота переменного поля 50 Гц; *в* — пламя бензола.

жет быть связана с коагуляцией и последующим совместным поверхностным ростом скоагулировавшихся частиц на ранних стадиях сажеобразования. Однако этот механизм не объясняет, почему частицы растут до указанных размеров и могут иметь внутри более низкую плотность. Кроме того, поверхностный рост — относительно медленный процесс — эффективно протекает уже после образования физической поверхности [3], поэтому неясно, каким образом он может скрыть следы коагуляции, которая для роста малых частиц должна быть преобладающей.

В настоящей работе на основе исследований процессов сажеобразования в диффузионных углеводородных пламенах на встречных струях предложен механизм образования сферических частиц и агрегатов сажи, который позволяет объяснить их быстрый рост, структуру, а также относительное постоянство размеров и форму сферических частиц.

Образование сажи исследовалось в ацетиленокислородном диффузионном пламени на встречных струях при давлении 30 Торр. Пробы отбирались непосредственно на электронно-микроскопические сетки, помещенные на контролируемые промежутки времени ниже пиролизной зоны. Описание эксперимента дано в [4]. На рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки сажи на разных стадиях образования. На ранних и более поздних стадиях частицы имеют близкие размеры, ~20 нм (рис. 1, *a*), и сохраняют форму. Иногда вокруг уже сформировавшихся плотных частиц наблюдался сферический ореол со значительно меньшей плотностью, чем у центральной частицы. На границе ореола просматривается образование вторичной физической поверхности (рис. 1, *б*).

Проведено фотометрирование электронно-микроскопических снимков частиц на разных стадиях образования. На основании полученных данных можно сделать вывод, что изменение контрастности частиц вызвано увеличением плотности поверхности, без заметного радиального роста. Рентгеноструктурным анализом в ацетиленовой саже обнаружены цепочки $(-C=C-)_n$ в виде α -карбина и зародыши сажи размером не более 2 нм [5], которые играют важную роль в формировании структуры сажи.

Относительное постоянство размеров сажевых частиц, находящихся на разных стадиях роста, позволяет сделать вывод, что в пламени вокруг зародыша сажи очень быстро образуется пространственная структура, каркас, на котором в последующих более медленных процессах образуется поверхность частицы. Каркас имеет низкую плотность, а его размеры и форма определяют размеры и форму частицы.

Предлагаемый механизм получения легкого сферического каркаса основан на поляризационном и дипольном взаимодействиях углеродных цепей с заряженными зародышами сажи [6, 7]. При горении углеводородов в пламени в больших концентрациях образуются полиацетилены [8, 9]. Длина полиацетиленовых цепочек может достигать пятнадцати функциональных групп $-CH=CH-$ [10]. Для полиацетиленов характерна некоторая дислокация π -электронов, которая приводит к образованию сверхмолекулярной орбитали [11]. В такой системе под действи-

ем внешнего электрического поля создается возможность свободного перемещения π -электронов вдоль молекулярной цепи, что может приводить к значительной степени поляризации полиацетиленовых цепей в электрическом поле. Поэтому логично предположить, что в поле заряженного зародыша в полиацетиленовой цепи будет индуцироваться дипольный момент, как в проводнике.

Цепочки атомов углерода в полиацетилене имеют регулярные изгибы. Для оценочных расчетов степени ориентации полиацетиленовую цепочку можно представить в виде вытянутого эллипсоида вращения. Среднее значение степени ориентации проводящего эллипсоида вращения в постоянном электрическом поле напряженностью E с учетом броуновского движения [12] находим по выражению

$$\overline{\cos \theta} = \frac{e\lambda^2 - 1}{2\lambda \int_0^{\lambda} e^{x^2} dx}, \quad (1)$$

где θ — угол между направлением поля и полярной осью эллипсоида;

$$\lambda^2 = \frac{E^2 \vartheta \left(\frac{1}{\chi_1} - \frac{1}{\chi_2} \right)}{2kT}, \quad (2)$$

ϑ — объем эллипсоида. Коэффициенты χ_1 и χ_2 выражаются через отношение большой и малой оси эллипсоида β следующим образом:

$$\chi_1 = \frac{1}{\beta^2 - 1} \left[\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 1}} \ln(\beta + \sqrt{\beta^2 - 1}) - 1 \right],$$

$$\chi_2 = \frac{\beta}{2(\beta^2 - 1)} \left[\beta - \frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 1}} \ln(\beta + \sqrt{\beta^2 - 1}) \right].$$

Для оценки степени ориентации полиацетиленовых цепей в электрическом поле заряженного зародыша положим в (2) $E = q/R^2$, где q — заряд зародыша, R — расстояние от зародыша до середины цепи.

На рис. 2 приведена зависимость степени ориентации полиацетиленовых цепей от расстояния R , длины цепи L и заряда зародыша. На основе этих оценок можно сделать вывод, что цепи длиной ~ 3 нм могут ориентироваться в поле единичного точечного заряда зародыша и, следовательно, соединяясь с зародышем и между собой, образовывать каркас частицы. Поскольку цепи ориентируются радиально в электрическом поле зародыша, то процесс радиального роста частицы за счет образования каркаса будет опережать процесс образования физической поверхности. Но поскольку с увеличением R степень ориентации быстро убывает на расстояниях порядка длины цепи, то после достижения частицей радиуса, большего длины цепи, радиальный рост каркаса практически прекращается и образуется физическая поверхность.

Следует заметить, что углеводородные цепочки в пламени являются радикалами и могут иметь собственный дипольный момент, что также будет приводить к образованию каркаса в результате их дипольного взаимодействия с заряженным зародышем, а также к удлинению углеводородных цепей при их диполь-дипольном взаимодействии. Так как процесс образования физической поверхности относительно медленный, то в пламенах, как правило, до образования поверхности, происходит коагуляция каркасов частиц и уже затем образование общей физической по-

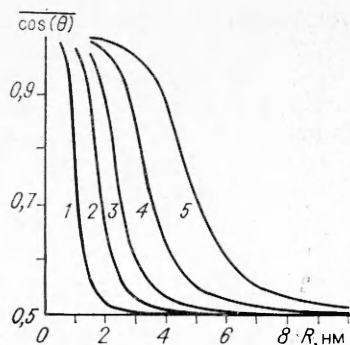


Рис. 2. Зависимость $\overline{\cos \theta}$ от расстояния R ; $\beta = 4$; $q = 1$ (1-3), 2 (4), 4 (5); $L = 10$ (1), 20 (2), 30 (3-5) нм.

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.