

Часть 2

САЖЕОБРАЗУЮЩИЕ ПЛАМЕНА КАК ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Глава 1

Низкотемпературное сажеобразование

До недавнего времени применение процессов горения ограничивалось практически использованием их исключительно в качестве источника тепла. Поэтому теория горения разрабатывалась в основном в связи с проблемами энергетики пламен. Необходимость решения таких обострившихся в последнее время проблем, как охрана окружающей среды, переработка природных топлив придание огнестойкости конструктивным материалам, обнаружила недостаточность существовавшей ранее тепловой теории [1-3] процессов горения.

В [4-6] обращено внимание на необходимость исследования в первую очередь химической структуры фронта пламени, а также выявления возможностей целенаправленного воздействия на процессы горения. При экспериментальном исследовании структуры фронта пламени ряда углеводородов было обнаружено наличие перед зоной свечения низкотемпературной области, в которой топливо превращается в промежуточные и частично в конечные продукты горения [5-9].

Протекание предпламенного процесса приводит к тому, что в светящуюся зону, которую традиционно считали собственно пламенем, поступает не исходное горючее, а промежуточные и частично конечные продукты его превращения. Таким образом, оказывается, что предпламенная зона, которая ранее рассматривалась исключительно как область подогрева

исходной горючей смеси, на самом деле играет определяющую роль в процессе горения.

Уникальным свойством пламен является их способность распространяться по горючей смеси. В струевых системах это эквивалентно способности образовывать стабилизированное или стационарное пламя. Распространение происходит вследствие передачи тепла или активных частиц из горючей зоны фронта пламени в свежую смесь.

Поэтому для управления процессов горения, следовательно, и получения продуктов горения необходимо выяснить закономерности их образования на основе данных по распределению промежуточных и конечных продуктов во фронте изучаемых пламен.

В технологических или практических целях процессы горения используются, в основном, в двух очень важных направлениях: энергетическом и химико-технологическом [5,10,11]. Энергетическое направление, связанное с использованием тепла реакций горения, получило широкое развитие и стимулировало исследования в области теории горения. Химико-технологическое направление, связанное с получением целевых продуктов в режиме горения в последнее время развивается ускоренными темпами [10-13], так, за последние 15 лет проведен ряд конференций по указанной тематике. Как отмечалось в [11], химико-технологическое направление развивалось в отрыве от теории горения, в основном химикам-технологам металлургам и свелось к разработке отдельных процессов.

Исследования, проводимые в РГП «Институт проблем горения» и КазГУ им. аль-Фараби по низкотемпературному сажеобразованию, показали перспективы использования указанного режима горения для получения различных полициклических ароматических углеводородов с рядом ценных свойств [13-15] и сажи с заданными структурными параметрами [16].

1.1 Феноменология низкотемпературного сажеобразования

Область холодных пламен, как известно [17-19], охватывает температурный режим от 500-800 К для длинноцепочных углеводородов и 800-1000 К - для метана. На верхнем температурном пределе холодных пламен часто наблюдается сажеобразование, но в связи с трудностью изучения таких пламен, меняя экспериментальные условия, можно всегда выйти из режима сажеобразования. Вместе с тем, сажеобразование никогда не рассматривалось как переходное явление между холодным и горячим пламенами, а само низкотемпературное сажеобразование детально не исследовалось. В [20] описан способ получения олефинов при холоднопламенном окислении бутана и отмечается, что на верхней температурной границе холодных пламен процесс осложняется образованием сажи.

Таблица 1.1

Зависимость концентрации продуктов окисления в расходе пропана (кПа) от температуры второй секции реактора при P = 40 кПа, T₁ = 300 К, t = 10 сек

T, К	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆ O	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O	CH ₃ O	CH ₃ CHO	CO	CO ₂	CH ₂ O	Сажа
663	1,02	0,08	0,1	-	0,05	0,04	0,2	-	0,04	-
684	0,97	0,05	0,08	-	-	-	0,16	-	-	-
696	1,28	0,11	0,16	-	-	-	0,38	-	-	-
723	2,25	0,36	0,61	0,05	0,1	0,06	1,22	0,05	0,09	+
740	2,97	0,57	1,22	0,11	0,19	0,09	2,03	0,08	0,16	+
768	2,61	0,4	2,6	0,2	0,3	0,2	2,93	0,15	0,25	+

В [20] при изучении холоднопламенного окисления пропан-кислородной смеси в соотношении 1:1, начиная с 720 до 800 К, наблюдается осцилляционный режим окисления, сопровождающийся сажевыделением. С увеличением в смеси доли пропана при соотношении пропан: кислород 2:1 в интервале температур 723-768 К сажевыделение заметно увеличивается. Анализ газообразных продуктов (таблица 1.1) показывает, что в режиме сажеобразования концентрация

этилена в оксиде углерода возрастает в 3-4 раза по сравнению с режимом, где не наблюдается образование сажи и это при повышении температуры реактора всего на 27 °. Хотя в [21] специально не рассматривалось причина сажеобразования, однако из сравнения продуктов окисления можно предположить определенную связь сажевыделения и повышения концентрации этилена и оксида углерода с возможным изменением механизма превращения при незначительном повышении температуры реактора.

Приведенный пример, по-видимому, один из немногих случаев, когда сажеобразование наблюдается при столь низких температурах. Как показано в [22,23], сажеобразование характерно для богатых углеводородом пламен. До настоящего времени нет полного понимания в вопросах о зародышеобразовании, о росте частиц сажи. Анализ литературных данных показывает, что многие исследователи рассматривают в качестве предшественников зародышей сажевых частиц полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ).

Так, Хоман и Вагнер [24] наблюдали в диффузионном пламени ацетилен с кислородом 2 типа полиароматических молекул:

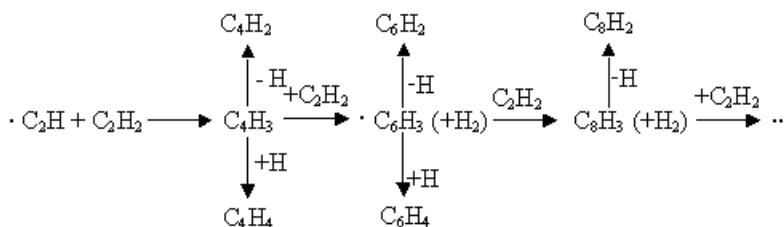
I) полициклические ароматические соединения без боковых цепей: нафталин, аценафталин, коронен, фенантрен;

II) полициклические ароматические соединения с боковыми цепями (молекулярная масса от 150 до 500 ат. ед.). Концентрация полиароматических соединений первой группы практически не менялась в зоне сажеобразования, в то время как концентрация ПЦАУ второй группы резко повышалась.

В работе [24] авторы установили, что ПЦАУ без боковых цепей, взятые непосредственно из пламени, идентичны экстрагированным из отобранных на некотором расстоянии от зоны окисления образцов технического углерода.

В зоне интенсивного сажеобразования можно выделить еще одну большую группу молекул – полиацетилены, которые действуют как промежуточные вещества в образовании полиароматических соединений [25]. Хоман предложил модель

образования полиацетиленов, представленную следующей схемой [26,27]:



Однако такой путь сам по себе не может привести к образованию сажи, поскольку сажа – это не большая линейная цепь, а некоторая полициклическая углеродная структура подобная овалину ($\text{C}_{32}\text{H}_{14}$), рис. 1.1.

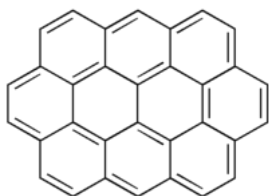
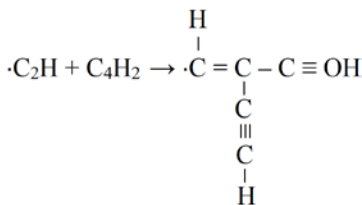


Рис. 1.1. Полициклическая углеродная структура

Кроме того, сажа образуется почти мгновенно, а переход полиацетилена в ароматикографитоподобную структуру является медленным процессом, как указывается в [28,29]. В работе [30] указана возможность взаимодействия $\cdot\text{C}_2\text{H}$ или других радикалов с молекулами полиацетилена с образованием

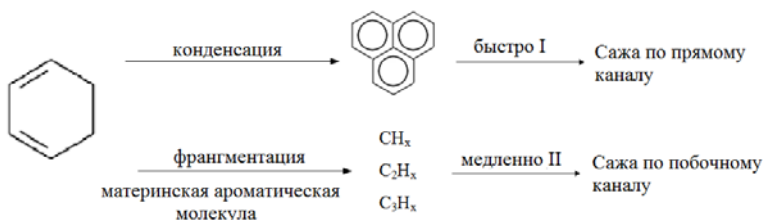
полиацетилен-радикалов с разветвленными и цепями по реакции типа:



Такие разветвленные радикалы могут присоединять новые молекулы полиацетилена или углеводородов, не теряя свою «радикальную природу». При росте таких разветвленных радикалов может легко происходить замыкание колец [30], что объясняет появление реакционноспособных ПЦАУ. Максимальная концентрация этих веществ с молекулярными массами от 150 до более чем 600 ат.ед. определяется

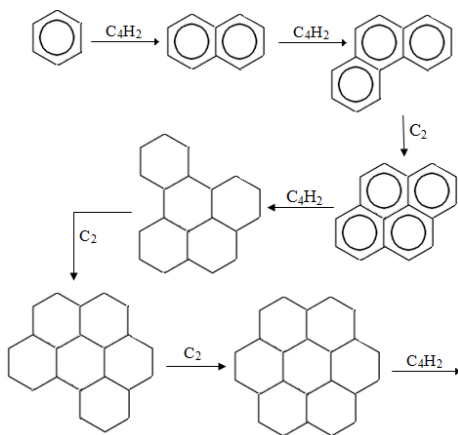
непосредственно за зоной окисления, где, как установлено, уменьшается количество полиацетиленов.

Изучая пиролиз ароматических углеводородов в ударной трубе, Грахам с сотрудниками [31] обнаружили уменьшение скорости образования сажи свыше 1800 К, тогда как при температуре менее 1800 К эта скорость быстро росла с увеличением температуры. Этот результат был интерпретирован с помощью двухканальной кинетической схемы образования сажи:



Первый путь – быстрый, он приводит к увеличению выхода сажи в диапазоне температур до 1800 К. При дальнейшем повышении температуры деструкция ароматических колец приводит к уменьшению концентраций молекул – предшественников и, как следствие – к уменьшению выхода сажи.

В работе [32] с помощью термохимического группового метода [33] была оценена энергетика превращений некоторых ПЦАУ и на основании полученных данных рассчитаны константы равновесий между ПЦАУ и H_2 и C_2H_2 . Для первых шести продуктов наиболее термодинамически выгодного пути реакции полимеризации была дана следующая схема превращений:



Обозначения C_2 и C_4H_2 следует понимать как символы, обозначающие число и тип присоединяющихся на каждом шаге полимеризации атомов, но не как химические реагенты. Важным результатом этой работы был вывод о наличии в однородной равновесной системе при температуре более, чем 1700 К, некоторых «критических» сильно конденсированных ПЦАУ, которые имеют минимальную концентрацию в широких пределах варьирования внешних условий. Следствием этого вывода является заключение о наличии термодинамического барьера для процессов образования сажи в высокотемпературной однородной системе.

В работе [32] проведен расчет равновесных концентраций углеводородов различных классов в диапазоне температур $T=1500\div 3000$ К. Согласно результатам расчета, наибольшие равновесные концентрации имели полиацетилены и ПЦАУ, что согласуется с экспериментальными данными. Соотношение между концентрациями углеводородов этих двух классов зависит от соотношения парциальных давлений ацетилена и водорода: при $P_{H_2}/P_{C_2H_2}>1$ более стабильны ПЦАУ, а при $P_{H_2}/P_{C_2H_2}<1$ – полиацетилены. Такой анализ стабильности продуктов позволяет получать лишь качественную оценку ситуации.

Роль реакционно-способных макромолекул как промежуточных веществ была подтверждена изучением предварительно перемешанных бензол-кислород-азотных пламен [33]. ПЦАУ в этом случае образуется в количестве в 100 раз больше, чем из алифатических топлив. Их максимальная концентрация обнаруживается в зоне окисления. Относительная концентрация каждого из этих веществ очень близки к концентрации в ацетиленовом пламени.

Лонг с сотрудниками исследовал условия образования ПЦАУ непосредственно в пламенах углеводородов [34,35]. Были определены количества веществ, растворимых в хлороформе (ВРХ), количеством ПЦАУ и углеродистого остатка (УО) в зависимости от соотношения компонентов в кислород-азотной и кислород-аргоновой смесях. Повышение содержания кислорода в смеси приводит к повышению температуры с

соответствующим увеличением образования сажи до определенной величины.

Количество ПЦАУ уменьшается, а количество УО увеличивается. Авторы объясняют это сгоранием полиароматиков, которые находятся в ассоциации с сажей. Наиболее оптимальная температура для образования ПЦАУ не должна превышать 978 К. Из результатов видно, что уменьшение количества ПЦАУ сопровождается увеличением УО и можно предположить, что последнее возникает из первого. В [36, 37] Р. Лонг при изучении влияния добавки водорода к этилен-воздушной смеси, установил, что состав полученной сажи приближается к сажи, которая получена из пламени этана (состав ПЦАУ одинаков в обеих сажах). Вероятнее всего, в предпламенной зоне пиролиз дает следующую последовательность:



Таким образом, показано, что ацетилен играет значительную роль в образовании сажи, в образовании ПЦАУ.

1.2 Структура фронта сажеобразующих пламен

Исследования по эволюции сажеобразования осложняются тем, что при зондовых измерениях забивается отверстие зонда, а сам анализ газообразных и твердых продуктов ввиду многообразия различных соединений весьма сложен. В изучении процессов сажеобразования важно как специальное исследование образующихся сажевых частиц, так и определение продуктов на различных стадиях превращения исходного топлива до конечных сажевых частиц. Сажеобразование - очень быстрый процесс, где времена конверсии исходного топлива (например метана – молекулярный вес 16 а.е.) до сажевых частиц (масса 10.000 а.е.) составляет $10^{-4} - 10^{-2}$ сек.

При сажеобразовании различают 3 отличительные стадии:

1. Зародышеобразование – переход от молекулярной системы к осколочной системе, или образование эмбрионных частиц, которые растут быстрее, чем разлагаются.

2. Рост до сферических частиц от 10 до 50 нм (100-500 Å) в диаметре.
3. Агрегация сферических единиц с образованием цепей.

1.2.1 Высокотемпературные пламена

На рисунке 1.2 приведена схема от первичных молекулярных частиц до сажевых агрегатов на основе предположения, что зародышеобразователями являются ионы [38]. Из этого рисунка ясно демонстрируется, как происходит переход от молекулярных размеров до частиц с диаметром по величине большими на 3 порядка, что эквивалентно по молекулярным весам на более чем 10 порядков, чем исходный материал за времена миллисекунды.

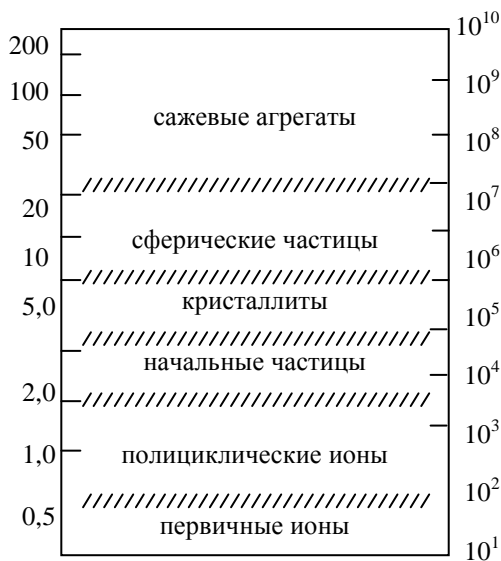


Рис. 1.2. Рост от первичных молекулярных частиц к сажевым агрегатам, в предположении, что ионы являются зародышеобразователями

На рисунке 1.3 приведены профили концентрации стабильных продуктов, предшественников и ионов [38] по данным ряда исследований сажеобразующихся пламен,

стабилизированных на охлаждаемой плоской горелке [29,30,35]. Как видно, основные продукты – CO , H_2 , H_2O , CO_2 и C_2H_2 . Хоман и Вагнер [30] разделяют углеводородные продукты на три группы: (1) ацетилены и полиацетилены (26-146 а.е.); (2) полициклические углеводороды (78-300 а.е.). На рис. 1.3 представлен типичный пример C_{14}H_8 (176 а.е.); (3) группа «реактивных полициклических углеводородов» возможно, с боковыми цепями (150-550 а.е.), которые на рис. 1.3 идентифицированы как «предшественники» сажевых частиц [32] с максимальным пиком на высоте 1,4 см.

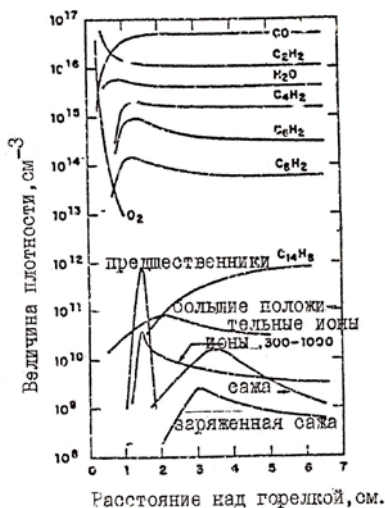
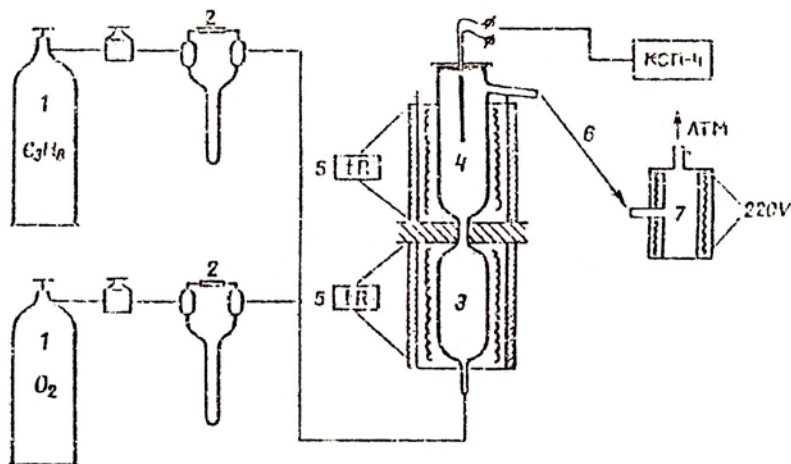


Рис. 1.3. Профили концентрации стабильных продуктов, прешественников и ионов [40]

Следует отметить приведенные на рис. 1.3 профили концентрации ионов, концентрации которых намного меньше, чем полиацетиленов и свободных радикалов, что, вроде бы, приводит к заключению о незначительной роли в сажеобразовании. Однако Версборг [39] показал, что концентрация больших положительных ионов превышает концентрацию сажевых частиц, что указывает, что их можно рассматривать в качестве зародышей для роста частиц.

1.2.2 Низкотемпературные пламена

В настоящем разделе приведены результаты исследования низкотемпературного горения метана и пропана в двухсекционном раздельнообогреваемом реакторе в режиме сажеобразования [40]. На рис. 1.4 представлена схема установки по изучению низкотемпературного сажеобразования.



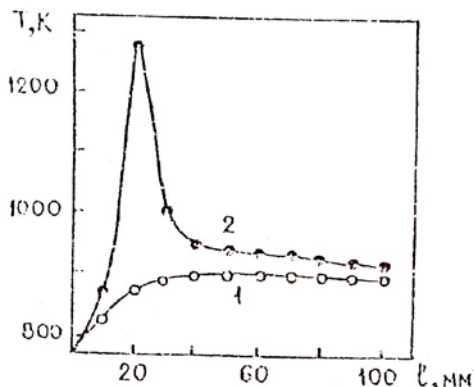
1, 1 – баллоны, 2,2 – реометры, 3-1 секция реактора, 4-2 секция реактора, 5- терморегуляторы, 6-выхлопная труба, 7-сажесборник

Рис. 1.4. Схема установки

В первой секции смесь метана с кислородом подогревалась, а во второй смесь воспламенялось и стабилизировалось пламя, которое изолировано от предпламенной зоны, благодаря тому, что скорость поток узкой перемычке, соединяющая первую и вторую секции, во много раз больше скорости пламени стабилизированной во второй секции. Образовавшаяся сажегазовая смесь через выхлопную трубу поступает в сажесборник, изготовленной из углеродной ткани, позволяющей отделить сажу от газообразных продуктов. Для предотвращения конденсации воды сажесборник подогревался до $T=423$ К. Эксперименты с метан-кислородной смесью приведены при атмосферном давлении при изменении: T_1 от 728 до 873; от 973 до 1223 К, $\tau_k = \tau_{кр} 2,5$ до 10,2 с. при соотношении $CH_4:O_2$ от 1,5:1 до 2:1. Для измерения температуры пламени во второй секции реактора использована хромель-алюмелевая термопара ($d=50$ мкм), помещенная в тонкий кварцевый чехол для предотвращения рекомбинации радикалов, с целью исключения разогревов, связанных с этим. Еще две термопары вводились снаружи реактора для определения температуры обеих секций.

Показания термопар регистрировались шести координатным КСП – 4.

На рисунке 1.5 представлен температурный профиль по длине реактора метан-кислородной смеси, который имеет ярко выраженный максимум при $z = 20$ мм (1273 К).

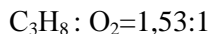


1-профиль температуры в инертной среде; 2-в пламени

Рис. 1.5. Профиль температуры пламени метан-кислородной смеси состава $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2:1$; $T_1=723$ К, $T_2=923$ К, $t=7$ сек

В отличие от пламени метана в пламенах пропана с кислородом режим сажеобразования наблюдается при значительно низких температурах реактора.

Стабилизацию пропан-кислородного пламени состава



проводили при $T_1=423$ К; 473 К;

$T_2=773-973$ К, $\tau_k = 2$ с.

В этих условиях были получены профили температур в пламени пропана, которые представлены на рис. 1.6 и 1.7. Из сравнения профилей температур видно, что имеется пороговая максимальная температура пламени, независимо от температуры второй секции реактора, хотя изменение T_2 на 200 К представляется значительным.

Энергия активации определялась по формуле:

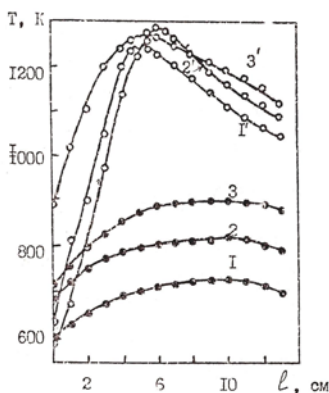
$$\Delta E = RT_{\text{макс}}^2 / \Delta T_{\text{макс}}$$

где R – универсальная газовая постоянная 1,9848 кал/моль град,

$$\Delta T_{\text{макс}} = T_{\text{макс}} - T_2$$

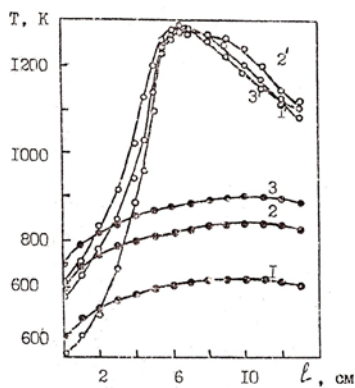
Здесь T_2 - исходная температура второй секции реакторов.
 $T_{\text{макс}}$ - максимальная температура пламени. Получены следующие величины ΔE :

T_2, K	773	873	973
$\Delta E, \text{ккал/моль}$	6,45	8,12	10,76



1, 2, 3 – профили температур в инертной среде; 1', 2', 3' – профили температур в пламени

Рис. 1.6. Профили температур пламен пропана в реакторе с перемычкой при $T_1=423 \text{ K}$, $T_2=1,1-773$; 2,2-873; 3,3-973 K



1, 2, 3 – профили температур в инертной среде; 1', 2', 3' – профили температур в пламени

Рис. 1.7. Профили температур пламен пропана в реакторе с перемычкой при $T_1=423 \text{ K}$, $T_2=1,1-773$; 2,2-873; 3,3-973 K

Как видно, повышение T_2 от 773 K до 973 K приводит к повышению энергии активации от 6,45 до 10,76 ккал/моль, что является еще одним подтверждением, что сажеобразование в изученном интервале температур протекает в области ОТК скорости реакции. Наблюдаемая пороговая температура 120 K, на наш взгляд, является пороговой температурой образования низкотемпературной сажи в результате образования новой твердой фазы. По-видимому, сажа как черное тело способно поглощать дополнительное тепло, выделяемое в реакциях окисления при повышении T_2 на 200° .

1.2.3 Эволюция сажеобразования при низкотемпературном горении пропана

Проведены эксперименты по зондовому отбору богатых пропан – кислородных смесей, стабилизированных в кварцевом двухсекционном раздельнообогреваемом реакторе, секции которого соединены перфорированной пластиной. Эксперименты проведены при температуре второй секции 670-1170 К, при атмосферном давлении. Проведен зондовый отбор пробы газа и сажи по длине реактора кварцевым зондом с отверстием 70 мкм, ИК-спектры отобранных проб регистрировались спектрофотометром ИК – 20 в специальной вакуумной кювете, в которой образец охлаждается до температуры кипения азота [43].

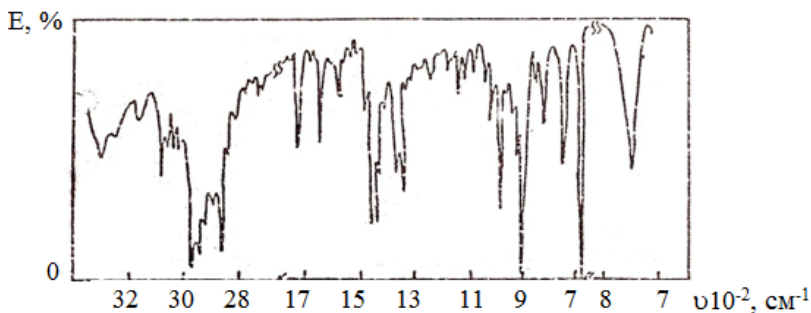


Рис. 1.8. ИК-спектры поглощения продуктов, отобранных с внутренней границы светящейся зоны фронта пламени пропана

Анализ ИК-спектров проб, отобранных в предпламенной зоне (1 точка), на внутренней границе светящейся зоны (рис. 1.8, 2 точка), в светящейся зоне (точка 3) и в зоне догорания (рис. 1.9, 4 точка) показал, что уже перед зоной свечения обнаруживается небольшое количество пропилена, воды, формальдегида, ацетилена и монооксида углерода на основном фоне пропана. В точке 2 происходит резкое уменьшение концентрации пропана, сопровождающееся заметным увеличением концентрации СО (680 см^{-1}) и бензола (3040 см^{-1}). Такие соединения, как этилен и метан идентифицировать не удалось из-за их низкой температуры плавления. Однако их

присутствие в этой области пламени весьма вероятно, и оно было подтверждено данными хроматографического анализа.

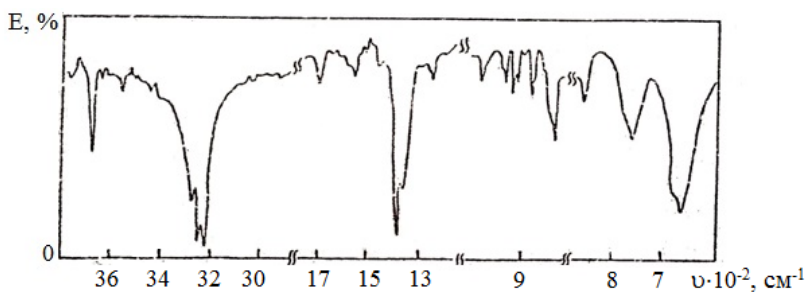


Рис. 1.9. ИК-спектры поглощения продуктов, отобранных из зоны сажевыделения

По мере дальнейшего продвижения по длине реактора (точка 3) отмечено уменьшение концентрации всех продуктов за исключением бензола, CO_2 , H_2O . В точке 4 надежно определены такие продукты как CO_2 , C_2H_2 в небольших количествах и бензол, концентрация которого продолжала увеличиваться, а также частицы сажи с адсорбированными на ее поверхности ПЦАУ. Из-за интенсивного сажеобразования зондирование верхних зон пламени осуществить не удалось.

Таблице 1.2

Экстракции сажевых проб

Точка отбора	Содержание ПЦАУ, %
Точка, расположенная на нижней границе светящейся зоны	8,0
Точка, расположенная в светящейся зоны	11,4
Точка, расположенная на верхней границе светящейся зоны	17,0
Точка, расположенная выше светящейся зоны	23,3

Из разных точек пламени пропана состава $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{O}_2 = 0,81 : 1$ были отобраны сажевые пробы. Начало образования сажи

наблюдалось с точки, расположенной на внутренней границе светящейся зоны. При продвижении зонда вверх количество сажи увеличивалось. Данные экстракции сажевых проб в таблице 1.2.

Анализ ПЦАУ, проведенный методом УФ-спектроскопии и флуоресценции позволил идентифицировать следующие ПЦАУ: пирен, флуорантен, антрацен, 1,1,2-бензперилен, антантрен, следовые количества коронена. Совокупное рассмотрение полученных результатов приводит к заключению, что:

- в газовой фазе, гомогенно протекают реакции образования углеводородов, вплоть до бензола; поскольку в отборе из газовой фазы не наблюдаются ПЦАУ, можно полагать, что бензол адсорбируется на поверхности сажевой частицы, и дальнейший рост его до ПЦАУ протекает на поверхности сажи. При этом, как видно из табличных данных, количество ПЦАУ по длине реактора неизменно повышается. И такой путь образования ПЦАУ в области низкотемпературного горения представляется выгодным с точки зрения энергетики. В адсорбированном бензоле С-Н связи, по-видимому, ослабляются, что может существенно понизить величину энергетического барьера реакций конденсации или так называемых реакций уплотнения. В связи с этим по-видимому, в механизмах сажеобразования следует учитывать возможные реакции образования ПЦАУ на поверхности сажи, играющей в данном случае роль третьей частицы.

1.3 Низкотемпературная сажа, образованная в пламени метана и пропана

1.3.1 Физико-химические характеристики

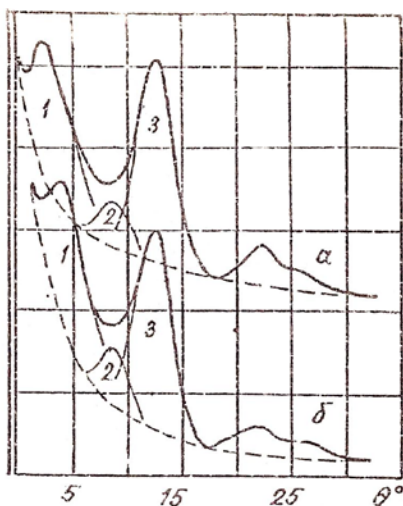
Поступившие в сажесборник пробы сажи были проанализированы гравиметрическим, рентгеноструктурным и ЭПР-спектроскопическими методами.

Гравиметрический анализ по методу Прегле образцов метановой сажи, полученных при низкой температуре показал, что содержание углерода (С) в саже составляет 90,06 %, водорода (H₂) – 3,17 %, кислорода (O₂) – 6,77 %. В сажах при

высокой температуре, содержание углерода обычно составляет 96-99 %.

Баланс по углероду рассчитывался из результатов хроматографического анализа и по весу полученной сажи. Общая конверсия метана составляла 93-95 %, а в твердый углеродный продукт (сажу) составляла до 25 %.

Внешняя поверхность поверхностно-активных вещества равна $50 \text{ м}^2/\text{г}$, а адсорбированная поверхность (по адсорбции азота) - $53 \text{ м}^2/\text{г}$, и так как коэффициент шероховатости близок к единице, данную сажу можно отнести к гладкой. Масляное число $90 \text{ мл}/100 \text{ г}$.



1 - кислородсодержащая о-фаза, 2 - богхедовая или углеводородная, б - фаза, 3 - прографитовая, П - фаза

Рис. 1.10. Диффрактограммы: а - сажи, полученной при $t = 7 \text{ сек}$, $T_1 = 723 \text{ К}$, $T_2 = 973 \text{ К}$, б - антрацита (Донбасс)

$Q_1 = 3,7$; $Q_2 = 9,4 - 10,0^\circ$ и прографитовой с $Q_3 = 12,0^\circ$.

Сравнительный анализ показал, что дифракционные спектры изученных саж значительно отличаются от промышленных

В связи с тем, что полученные образцы сажи имели сложный фазовый анализ были использованы рентгеновский количественный фазовый анализ по методике, примененной ранее для природных углеводородсодержащих объектов, предложенный Ю.М. Королевым [44]. Анализ дифракционных спектров (ДРОН-1,5 с модифицированной коллимацией, C_aK - излучение) всех изученных саж предоставляет суперпозицию трех рентгеноаморфных фаз: двух углеродных, характеризующихся положением пиков 002 при

образцов технического углерода и прежде всего присутствием в них углеводородных фаз 1 и 2. С другой стороны, состав и количественное соотношение рентгеновских фаз оказываются близкими природным угольным образованиям – антрацитом (рис. 2.10) [16, 45].

Проведенный количественный анализ констатирует близкий состав всех изученных саж, при этом содержание фазы 1 колеблется от 12 до 14 %, фазы 2- от 27 до 31 % фазы 3 от 57 до 60 %. Значение коэффициента дифракции M , характеризующего степень упорядоченности прографитовой фазы [326], изменяется в пределах от 63 до 75 %.

Таблица 1.3

Данные рентгенографического анализа проб сажи, образованных при горении смеси метана: кислорода 2:1

T_1, K	T_2, K	$T, \text{сек}$	L_a, A	L_a, A	d_{002}	К-во плоских решеток	Вид образца
723	973	7	54	15,5	3,64	4	сажа
723	1003	7	50,7	22	3,62	6	сажа
723	973	7	42,7	24,3	3,55	7	пироуглерод

Таблица 1.4

Высоты пиков и навески проб сажи и пироуглеродоводорода

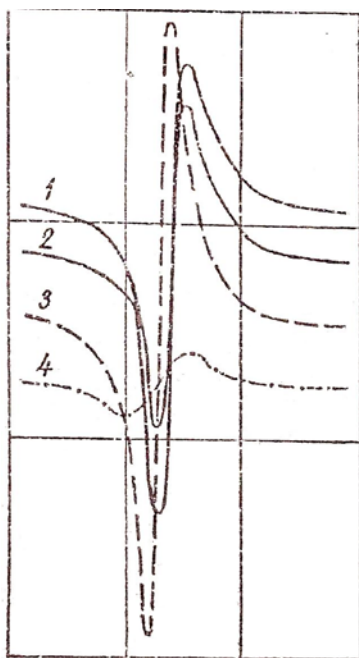
$H, \text{мм}$	$P_{\text{мг}}$	P	Тип материала	T_2, K
158	2,13	74,178	сажа	963
115	2,42	47,52	пироуглерод	963
430	9,00	47,77	сажа	1193
11	10,13	1,067	пироуглерод	1193

Результаты рентгенографического анализа проб сажи приведены в таблице 1.3. Значения величины области конгерентного рассеяния (ОКР) (L_a, L_c) и значения d_{002} , которые характеризуют структуру сажевого пакета, из которых составлена сажевая частица образца, рассчитаны из

рентгенограммы (рис. 1.10), где L_a – длина поперечника сажевого пакета, L_c – высота сажевого пакета, d_{002} – расстояние между двумя соседними слоями в сажевом пакете.

Полученные сажи изучены методом ЭПР. В таблице 1.4 даны высоты пиков и навески проб сажи и пироуглерода (Р). При этом брались одинаковые объемы углеродных материалов для снятия спектров ЭПР.

Вакуумирование образцов саж особо влияет на ширину сигналов ЭПР (рис. 1.11). Отложение сажи на стенках



1 – $T_2 = 963$ К /сажа/, 2 – $T_2 = 963$ К /пироуглерод/, 3 – $T_2 = 1193$ К /сажа/, 4 – $T_2 = 1193$ К /пироуглерод/

Рис. 1.11. Спектры ЭПР саж при $t = 7$ сек, $T_1 = 723$ К

части второй секции реактора представляют собой пироуглерод (1-3), который обладает более упорядоченной структурой плоских решеток, чем сажа.

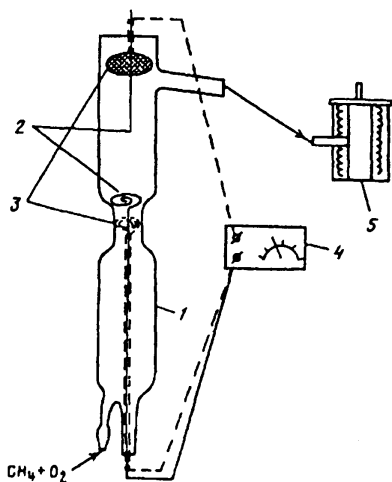
С повышением температуры 2-й секции реактора количество неспарных электронов в саже резко падает. В саже (4), полученной при $T_2 = 1193$ К по сравнению с сажей, полученной при $T_2 = 963$ К концентрация неспарных электронов уменьшается более чем в 45 раз. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры происходит образование более кристаллической структуры и уменьшается концентрация дефектов.

По данным электронной микроскопии (ЭВМ 100л x 50 000) продукты состоят из

агрегатов печного типа, составленных из дискообразных частиц размером от 200 до 1 000 Å.

1.3.2 Образование ультрадисперсной сажи при горении метана в электрическом поле

Влияние электрического поля на процессы горения углеводородов представляет большой интерес в связи с задачами направленного химического синтеза и вопросами управления сажеобразованием в экологических целях. В [45] установлено, что даже электрическое поле малой напряженности существенно влияет на кинетику горения. В [39,46-48] показано, что процесс образования сажи в углеводородных пламенах в значительной степени определяется



1 – двухсекционный реактор; 2 – электроды (расстояние между электродами – 90 мм); 3 – электроды (расстояние между электродами – 205 мм) 4 – источник питания; 5 – обогреваемый сажеборник

Рис. 1.12. Схема кварцевого реактора для исследования горения метана в электрическом поле с различным расположением электродов

тем, что частица сажи в пламени приобретает положительный заряд. В [48,49] показано, что процесс сажеобразования можно контролировать с помощью внешних электрических полей.

Следует отметить, что в [46-49] исследования проводились на лабораторных плоских горелках, где матрица горелки служила катодом, а анод располагается над горелкой в виде пластинки с отверстиями для отвода горячих газов.

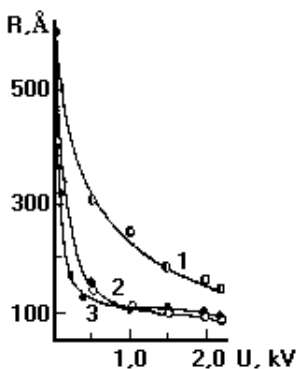
Кроме того, объектами исследования [46-49] были самоподдерживающиеся, стабилизированные на

горелке пламена.

В [50] изучено горение сажеобразующего пламени метана в электрическом поле в проточном кварцевом реакторе, конструкция которого близка к промышленным реакторам, с целью оптимизации условий горения метана в электрическом поле путем выбора формы электродов и расстояния между ними для снижения сажеотложения на электродах и изучения зависимости влияния величины приложенного потенциала и его полярности на выход и размеры сажевых частиц.

На рисунке 1.12 показано схема кварцевого реактора с расположением электродов. Напряжение на электроды подавалось от высоковольтного стабилизатора типа ВС, 100 мА. При выборе формы и расстояния между электродами руководствовались соображениями наибольшего охвата электрическим полем зоны горения и наименьшего возмущения электродами потока газов в реакторе. В первой серии

экспериментов нижний электрод был выполнен в виде спирали по форме, близкой к диску, верхний электрод представляет собой металлический штырь в кварцевом чехле. Расстояние между электродами 90 мм. Установлено, что в этом случае пламя стабилизируется на нижнем электроде и значительная часть сажи осаждается на отрицательном электроде, что приводит к изменению параметров процессов горения. Поэтому в следующей серии экспериментов нижний электрод был помещен в перемычке между секциями реактора, а верхний, выполненный в виде кольца, на котором натянута никелевая сетка, который располагался над выходной



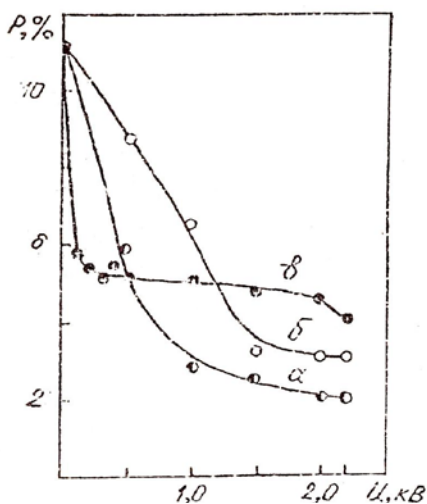
а - ($\bar{\bar{+}}$), б - (\pm), в - ($\bar{\bar{-}}$), (а, б - расстояние между электродами, $l = 90$ мм, в - $l = 205$ мм)

Рис. 1.13. Зависимость радиуса сажевых частиц от величины приложенного потенциала при полярности на электродах

трубкой. При этом на электродах сажа практически не осаждалась. Их прочих параметров процесса изменялось только напряжение, подаваемое на электроды.

В первой серии экспериментов на верхний электрод (относительно нижнего) подавалось как положительное, так и отрицательное напряжение. Величина напряжения менялась от 0 до 2,2 кВ через 0,5 кВ. Во второй серии экспериментов на верхний электрод подавалось отрицательное (относительно нижнего электрода) напряжение, был более детально исследован участок от 0 до 0,5 кВ через каждые 0,1 кВ и далее как в первой серии экспериментов.

Эксперименты проведены при температурах первой и второй секции реактора: $T_1 = 773 \text{ K}$, $T_2 = 1173 \text{ K}$, расходы топлива и окислителя: $Q_{\text{CH}_4} = 2\,000 \text{ см}^3/\text{мин}$, $Q_{\text{O}_2} = 1\,075 \text{ см}^3/\text{мин}$. Горючая смесь предварительно перемешивалась. Сажа, полученная в



а - ($\bar{+}$), б - (\pm), в - ($\bar{-}$), (а, б - расстояние между электродами, $l = 90 \text{ мм}$, в - $l = 205 \text{ мм}$)

Рис. 1.14. Зависимость выхода сажи (P) от величины приложенного потенциала при полярности на электродах

каждом эксперименте, взвешивалась и исследовалась на электронном микроскопе (для определения размеров сажевых частиц) и рентгеновском дифракторе ДРОН-0,5 (CuK_2 -излучение).

На рисунке 1.13 показана зависимость выхода сажи от величины приложенного потенциала. 1-я серия экспериментов - кривые "а", "б", вторая серия экспериментов - "в". При наложении на верхний электрод (относительно нижнего) положительного потенциала (кривая - "б") на рис. 2.13 происходит уменьшение выхода сажи с

11,2 % без наложения потенциала до 3 %, при наложении 2,2 кВ. Еще сильнее уменьшается выход сажи в случае, когда верхний электрод (относительно нижнего) заряжен положительно (кривая “а”).

Во второй серии экспериментов (кривая “в” на рис. 1.13) происходит падение выходе сажи при наложении 0,1 кВ в 2 раза по сравнению с выходом сажи без наложения поля. Дальнейшее увеличение потенциала приводит к незначительному уменьшению выхода сажи.

По данным электронно-микроскопических снимок полученных саж при горении метана в электрическом поле различной напряженности получены зависимости радиуса сажевых частиц от величины приложенного потенциала, представленные на рис. 1.14. Следует отметить, что при повышении напряженности поля разброс по размерам сажевых частиц уменьшается и образуется более однородная сажа.

Таблица 1.5

Рентгеноструктурные характеристики саж с воздействием электрического поля

кВ	полярность	d_{002} Å	Количество образующейся сажи, %	полярность	d_{002} Å	Количество образующейся сажи, %
-	-	-	11,21	-	3,58	11,21
0,1	-	-	-	-	3,58	5,7
0,2	-	-	-	-	3,55	5,6
0,3	-	-	-	-	3,54	5,2
0,4	-	-	-	-	3,52	5,5
0,5	-	3,52	5,9	-	3,52	5,3
1,0	-	3,52	4,01	-	3,52	5,0
1,5	+	3,52	2,64	-	3,52	4,6
2,0	+	3,52	2,02	-	3,52	4,5
2,2	+	3,50	2,02	-	3,52	3,8
0,5	+	3,57	8,82	-	-	-
1,0	+	3,57	6,62	-	-	-
1,5	+	3,57	3,06	-	-	-
2,0	+	3,57	3,03	-	-	-
2,2	+	3,57	3,00	-	-	-

В таблице 1.5 даны рентгеноструктурные характеристики саж, полученных без и с воздействием электрического поля. Когда направление электрического поля ускоряет положительно заряженные частицы, происходит уменьшение межплоскостного расстояния до $d_{002} = 3,50 \text{ \AA}$ при наложении 2,2 кВ. При наложении поля с обратной полярностью изменение межплоскостного расстояния незначительно, $d_{002} = 3,57 \text{ \AA}$.

Во второй серии экспериментов, как видно из таблицы, увеличение приводит к уменьшению d_{002} с 3,58 \AA до 3,52 \AA .

Качественное объяснение наблюдаемым явлениям возможно с использованием представлений, развитых в работах [39,48,49] о влиянии электрического поля на сажеобразующиеся пламена вследствие наличия в них заряженных сажевых частиц, объясняемое термоионизационными процессами больших углеводородных молекул и процессами обмена зарядом между частицей сажи и окружающим ее облаком заряженных частиц.

В случае, когда положительный электрод находится внизу, образующиеся сажевые частицы заряжаются под действием термоэлектронной эмиссии и, получив положительный заряд, ускоряются внешним полем. Вследствии более быстрого прохождения зоны горения сажевые частицы не успевают вырасти до размеров, характерных для процесса при отсутствии поля, чем и объясняется уменьшение веса сажи и размеров сажевых частиц. Это направление электрического поля влияет на самые ранние стадии образования сажевых частиц, что подтверждается и впервые обнаруженным изменением межслоевого расстояния d_{002} .

В случае противоположного направления электрического поля (положительный электрод вверх) сажевые частицы задерживаются полем в области отрицательных зарядов. При совместном действии термоэлектронной эмиссии и перезарядки преобладающим механизмом получения заряда является перезарядка. Таким образом, сажевые частицы, образующиеся в зоне положительного заряда и сами заряженные положительно, после прохождения воны отрицательного заряда перезаряжаются и ускоряются внешним электрическим полем.

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы. Использование электрического поля позволяет получать сажу с малым размером частиц, т.е. с большей удельной поверхностью, что представляет интерес для процесса получения технического углерода. При этом выход сажи выше, чем у применяемого в промышленности канального метода. Показано, что электрическое поле влияет и на межплоскостное расстояние образующихся сажевых частиц.

1.4 Исследование экстрактов низкотемпературных саж

1.4.1 Выделение и идентификация ПЦАУ образуемых в пламени метана

Приведены данные исследования экстрактов саж, полученных при низкотемпературном горении метана и пропана в двухсекционном, раздельнообогреваемом реакторе.

Таблица 1.6

Результаты экстракции саж полученных при окислительном пиролизе метана. Масса экстрагируемой сажи 1 г. Расход CH_4 2000 $\text{см}^3/\text{мин}$

№	Расход O_2 , $\text{см}^3/\text{мин}$	T_1	T_2	Время экстрагирования, ч.	Масса сухого остатка СЭ, мг	Выход СЭ, %
1	1490	600	900	15	122,4	12,24
2	950	500	800	20	206,7	20,67
3	950	500	800	5	132,3	13,23
4	1150	550	700	10	214,0	21,40
5	1150	550	750	10	266,2	17,74
6	1150	550	600	10	223,1	22,31
7	1400	-	-	10	301,5	30,15

Примечание: Расход CH_4 для образцов 1 и 7 составляет 2400 и 2150 $\text{см}^3/\text{мин}$ соответственно

*Масса экстрагируемой сажи 1,5 г.

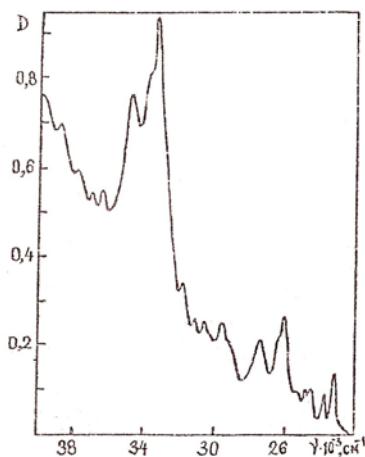
Экстракты образцов саж были получены горячим экстрагированием бензолом в аппарате Сокслета в течение 10 часов, затем растворитель отгонялся, и оставшийся экстракт упаривался на водяной бане до постоянной массы. Выход экстрактов возрастает при экстрагировании образцов сажи,

полученных при более низкой температуре реактора (таблица 1.6). Из полученных сухих экстрактов (СЭ) готовили все растворы для последующих анализов.

Для определения степени экстрагирования, один из образцов сажи экстрагировали в течение 20 и 5 часов. Массы сухого остатка при этом составили 20,7 и 13,2 %. Было выбрано некоторое усредненное время, равное 10 часов экстракции, при которой извлекалось бы достаточное количество экстрактов.

Состав органических соединений в продуктах экстракции исследовали спектральными методами. Регистрировались УФ – спектры поглощения растворов экстрактов на спектрофотометре М-40, спектры флюорисценции растворов записаны на спектрофотометры “Hitachi EP-3T”. Возбуждение флюорисценции осуществлялось узким излучением ксеновой лампы, выделенным дифракционным монохроматором. Кроме того, записаны ИК-спектры поглощения пленок экстрактов, нанесенных на пластинку из KBr. ИК-спектры регистрировались на спектрофотометре ИК-20.

На рисунке 1.15 приведены электронный спектр поглощения бензольного экстракта сажи, растворенного в изооктане. Анализ полученных спектров показывает, что в растворе имеется смесь полиароматических продуктов. Относительно надежно можно идентифицировать такие соединения как антантрен, 1-12-бензперилен, коронен, флуорантен, пирен. Кроме того, в спектре поглощения имеется ряд полос, идентификация которых затруднена.



Рисунке 1.15 – Электронный спектр поглощения раствора экстракта сажи (растворитель изооктан)

В таблице 1.7 даны длины волн полос поглощения в УФ-спектрах экстрактов и эталонных образцов. Длины волн полос поглощения эталонных образцов взяты из работы [51].

На рис. 1.16 приведены электронный спектр поглощения бензольного экстракта сажи, растворенного в изооктане. Анализ полученных спектров показывает, что в растворе имеется смесь полиароматических продуктов.

Относительно надежно можно идентифицировать такие соединения как антантрен, 1,12-бензперилен, коронен, флуорантен, пирен. Кроме того, в спектре поглощения имеется ряд полос, идентификация которых затруднена.

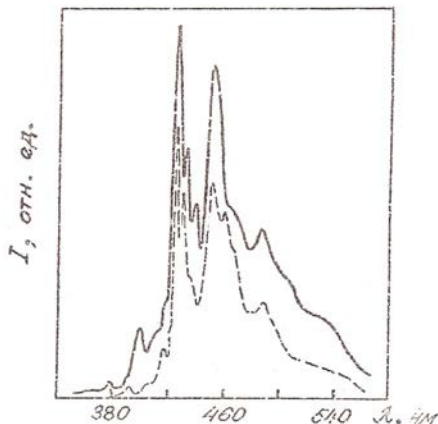


Рис. 1.16. Спектры флуоресценции раствора экстракта сажи (растворитель изооктан): сплошной линией – при $\lambda_{\text{возб.}} = 340$ нм, пунктирной – при $\lambda_{\text{возб.}} = 405$ нм

Таблица 1.7

Максимумы поглощения ПЦАУ в УФ-спектрах (λ , нм)

ПАУ	Полосы поглощения в спектре, λ нм	
	Эталон	Экстракт
Пирон	232, 241, 262, 272, 319, 335	232, 241, 272, 333
Флуорантен	236, 276, 288, 324, 342, 359	277, 289, 323, 343
Коронен	290, 302, 324, 339	289, 301, 323, 338
Антантрен	233, 259, 294, 307, 380, 402, 406, 422, 430	232, 258, 380, 400, 404, 421, 429
1,12-Бензперилен	287, 298, 329, 346, 3653, 385	289, 296, 330, 343, 363, 383

В таблице 1.7 даны длины волн полос поглощения в УФ-спектрах экстрактов и эталонных образцов. Длины волн полос поглощения эталонных образцов взяты из работы [51].

На рисунке 1.16 представлен спектр флюорисценции раствора экстракта сажи в изооктане ($\lambda_{\text{возб}} = 310$ и 405 нм). В спектре флюорисценции наблюдаются интенсивные полосы с максимумами при 429 , 456 , 487 нм. Квантовый выход наблюдаемой флюорисценции не менее $0,3$. Поскольку в растворе имеется смесь полиароматических продуктов, отнесение полос флюорисценции к индивидуальным соединениям затруднено. Тем не менее можно говорить о том, что в процессе сажеобразования происходит образование полиароматических углеводов, имеющих высокие квантовые выходы флюорисценции в голубой области спектра [52].

Сделана попытка разделения бензольного экстракта на индивидуальные соединения с помощью жидкостной колоночной

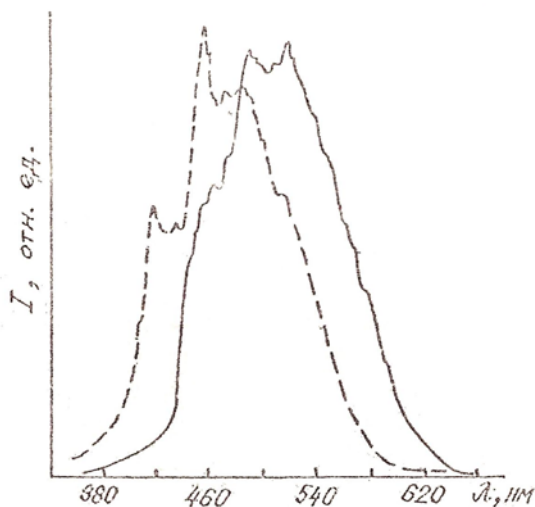


Рис. 1.17 – Спектры флюоресценции растворов пробы №27 сплошной линией – при $\lambda_{\text{возб.}} = 345$ нм, пунктирной линией проба в этиловом спирте – при $\lambda_{\text{возб.}} = 345$ нм

хроматографии. В качестве сорбента использовали силикагель. Сначала было отобрано 25 фракций по 50 мл в изоктане. Затем отобрали 3 фракции в ацетоне, т.е. фракции 26-28.

На рисунке 1.17 приведены спектры флюорисценции фракции № 27, из которой следует, что колоночная хроматография позволяет разделять смесь

углеводородов не на индивидуальные соединения, а на группы соединений, флюорисцентные характеристики которых сильно отличаются. Пробу 27 выпаривали досуха от ацетона и растворяли от в этиловом спирте, спектр флюорисценции которого на рис. 1.17. обозначен пунктирной линией. Оставшийся нерастворенный сухой остаток растворили ацетоном. Для обоих спектров $\lambda_{\text{возб}} = 345$ нм. В этих спектрах с главными максимумами при 510 и 540 нм. ИК-спектр поглощения пленки экстракта сажи показал, что поглощение при 3050 см^{-1} обусловлено С-Н связями ароматических колец. Полосы 2960 см^{-1} , 2930 см^{-1} , 2860 см^{-1} , 1470 см^{-1} , 1460 см^{-1} , 1390 см^{-1} отвечают колебаниям СН связей групп CH_2 и CH_3 . Полоса 1620 см^{-1} относится к колебаниям С=С связей ароматических колец. Наблюдаемая слабая полоса при $1720\text{-}1740 \text{ см}^{-1}$ позволяет предполагать присутствие в экстракте кислородсодержащих соединений, имеющих связи С=О. В области $400\text{-}900 \text{ см}^{-1}$ наблюдается ряд полос, обусловленных колебаниями С-С связей полиароматических углеводородов. Частоты этих полюс приведены в таблице 1.8. Частоты максимумов полос эталонных образцов взяты из работ [51].

Таблица 1.8

Полосы поглощения ПЦАУ полиароматических углеводородов в ИК-спектрах (λ , см^{-1})

Углеводород	Полосы поглощения в спектре, λ нм	
	Эталон	Экстракт
Пирон	710, 750, 840, 1190	725, 740, 850, 1190
Флуорантен	615, 750, 775, 825	600, 740, 820,
Коронен	545, 850, 1313	547, 850, 1320
Антантрен	690, 762, 877	692, 762, 887
1-12- Бензперилен	645, 750, 765, 817, 845	650, 762, 820,847

В ИК-спектре идентифицированы следующие полиароматические углеводороды: пирен по полосам поглощения λ , см^{-1} – 720, 740, 850, 1190; коронен – 547, 850,

1320; флуорантен – 600, 740, 820; 1,12-бензперилен – 650, 762, 820, 847.

1.4.2 Образование ПЦАУ при низкотемпературном горении пропана

Изучено образование ПЦАУ при горении пропана. Эксперименты проведены при изменении температуры первой секции реактора от 423 до 573 К., температуры второй секции от 873 до 1073 К, времени контакта горючей смеси во второй секции реактора от 1,64 до 2 с. Результаты экстракции саж, полученных при горении пропана, приведены в таблице 1.9.

Из данных таблицы видно, что выход ПАУ по сравнению с сажами метана возрастает до 40 %. На рис. 1.18 приведен электронный спектр поглощения бензольного экстракта сажи, растворенного в изооктане. Он аналогичен спектру поглощения бензольного экстракта сажи, полученной из метана. Имеются такие соединения как антантрен, 1,12-бензперилен, пирен, коронен, флуорантен. В некоторых экстрактах саж пропана обнаружен трифенилен.

Таблица 1.9

Результаты экстракции саж полученных при горении пропана

Условия эксперимента				Содержание ПАУ, %
Расход, Q_{C3H8} , см ³ /мин	Расход, Q_{O2} , см ³ /мин	T_1 , К	T_2 , К	
1 335	2 075	473	923	20
1 385	2 075	523	923	22
1 385	2 075	573	923	22
1 600	2 450	423	773	27
1 600	2 450	423	873	31
1 600	2 450	423	973	28
1 600	2 450	423	1073	31
1 500	2 300	423	973	23
1 700	2 600	423	973	42

В спектрах флуоресценции наблюдается интенсивная полоса с главными максимумами при 429, 456, 487 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 294$ нм). Квантовый выход флуоресценции не меньше, чем 0,3. Таким

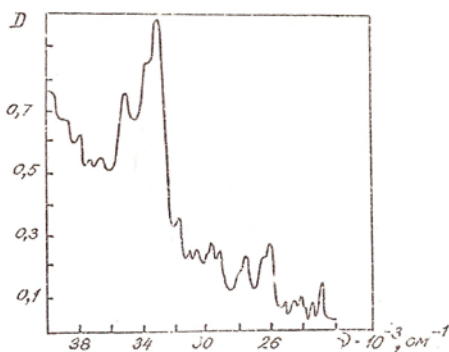
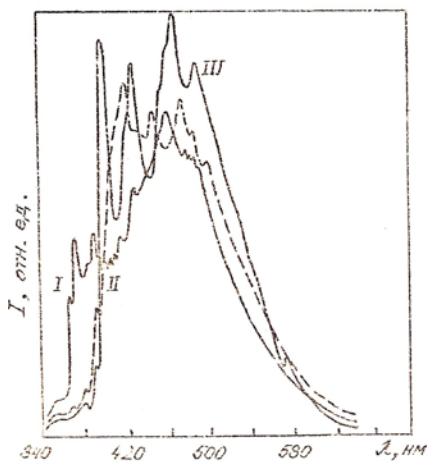


Рис. 1.18. Электронный спектр поглощения бензольного экстракта



1 – фракция № 1, 2 – фракция № 2,
3 – фракция № 5

Рис. 1.19. Электронный спектр поглощения растворов (толуол) экстрактов сажи

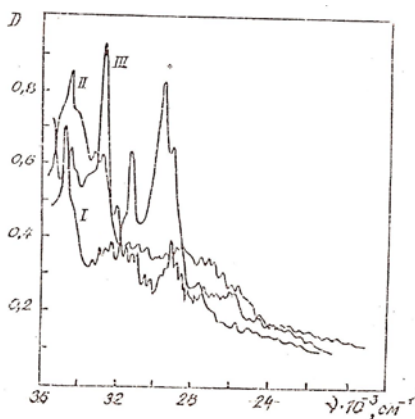
образом, экстракты сажи представляют собой сложные смеси ПАУ. Для разделения этой смеси использован метод тонкослойной хроматографии.

Частичного разделения удалось добиться в случае применения подвижной фазы гексан: бензол:

пиридин = 10: 1: 0,3 на пластинках (сильный катионнообменный слой). На угол пластины наносят образец изооктанового экстракта микрошприцем на 20 мкл. Далее пластина просушивается несколько минут на воздухе и помещается в камеру, насыщенную парами растворителя. В результате эксперимента экстракт сажи пропана в изооктане разделен на 8 фракций. В связи с отсутствием эталонов, анализ и идентификация фракций проводят методами УФ-спектроскопии и флуоресценции. Для этого с помощью шпателя и пинцета снимается каждая фракция

(пятно) отдельно и растворяется в 3-4 мл толуола. На рис. 1.19 приведены электронные спектры поглощения толуольных растворов ПЦАУ.

Видно, в спектре фракции № 1 имеются только полосы, характерные для поглощения пирена ($31\ 080, 29\ 600\ \text{см}^{-1}$), следовательно, во фракции № 1 получено индивидуальное вещество – пирен. В спектре поглощения фракции № 2 имеется единственная интенсивная полоса поглощения при $34\ 240\ \text{см}^{-1}$,



1 – фракция № 1, 2 – фракция № 2,
3 – фракция № 5

Рис. 1.20. Спектры флюоресценции растворов (толуол) экстрактов сажи пропана

1.20 приведены спектры флюоресценции выделенных фракций №1, № 2, № 3. Видно, что при переходе от одной фракции к другой изменяется положение максимума свечения.

Сравнение данных по образованию ПЦАУ при низкотемпературном горении метана и пропана показывает, что преимущественное образование ПЦАУ наблюдается в области температур $823 - 923\ \text{K}$. Идентичность ПЦАУ при горении метана и пропана может служить основанием об едином механизме их образования.

характерная для спектра поглощения флуорантена. Во фракции № 5: наблюдаются полосы поглощения коронена (см^{-1}) $34\ 320, 32\ 800, 29\ 832$.

В спектрах остальных фракций имеется довольно широкий набор полос, характерных для различных соединений. Таким образом, тонкослойная

хроматография позволяет выделить из смеси ПАУ в чистом виде пирен, флуорантен, коронен. Все исследуемые фракции флуоресцируют в видимой области спектра. На рис.

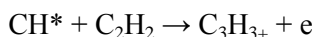
1.5 Механизм сажеобразования при низкотемпературном горении метана и пропана

Как следует из вышеизложенного сажеобразование при горении углеводородов протекает в широком интервале температур и режимы сажеобразования можно условно подразделить на низкотемпературный и высокотемпературный. Соответственно механизмы образования в этих двух режимах будут несколько отличными. Сложность процесса сажеобразования, многообразие параллельно протекающих элементарных стадий обусловили и значительное количество механизмов сажеобразования, которые можно сгруппировать по ведущим активным интермедиатам: радикальные, ионный и карбонный механизмы. Обзор радикальных и ионного механизмов и приведен в [38], карбонный в [53,54].

Из радикальных механизмов наиболее развитыми и строгими являются полиацетиленовый и полиароматизации, но и здесь при более тщательном анализе возникают серьезные трудности. Во-первых, что касается полиацетиленовой теории, циклические структуры должны бы образовываться из линейных частиц и это должно повлечь экстенсивные молекулярные перестройки, включая значительные энтропийные изменения. Кроме того, реакции присоединения свободных радикалов неизбежно приведут к снижению степени сопряженности в непредельной молекуле и в результате время жизни частиц большого молекулярного веса недостаточно для того, чтобы произошло замыкание кольца в ароматическую структуру. Следует отметить и работу Каллса [55] по исследованию скорости реакции C_2H радикала, где показано, что рост полиацетиленов происходит недостаточно быстро для объяснения почти мгновенного образования в пламени. Большинство обнаруженных в пламенах ПЦАУ – периконденсированные с очень низкой реакционной способностью, в то время как ПЦАУ с боковыми цепями исчезают очень быстро.

Таким образом, ни радикальный, ни молекулярный механизмы не могут полностью объяснить фазу нуклеации в процессе сажеобразования. Поэтому, внимание исследователей

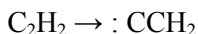
было направлено на другие виды механизмов. Одним из них является ионный механизм. Несмотря на то, что ионы давно обнаружены в газовых пламенах [38] до недавнего времени они рассматривались не более чем научный курьез и продукты несущественных побочных реакций. Калькотом [38] предложен и разработан ионный механизм образования сажевых зародышей, где образование первичного иона $C_3H_3^+$ происходит по реакции:



Ионы все больших размеров получается путем присоединения полиацетиленов к первичному иону $C_3H_3^+$. Следует отметить, что высоковозбужденный радикал CN^+ не наблюдался экспериментально. Кроме того, возможность образования большого количества сажевых зародышей по одному каналу представляется трудно объяснимой.

Общий недостаток радикального и ионного механизмов это то обстоятельство, что отношение C/N в молекулах-предшественниках сажевых зародышей уже с самого начала процесса неуклонно возрастает, в то время как до определенного момента времени это отношение близко к 1. Кроме того, они не дают объяснения, каким образом осуществляется очень быстрая перестройка продуктов пиролиза в циклические молекулы.

Большой интерес представляет механизм, основанный на карбених реакциях [53,54]. Введение в механизм сажеобразования таких частиц как карбены, чья высокая реакционная способность быстрое возникновение циклических молекул и развития процессов. Карбены образуются в результате перегруппировки атомов водорода в молекуле углеводородов. Энергия активации такой перегруппировки как



Составляет 150 – 180 кДж/моль, что близко к экспериментально наблюдаемой энергии активации пиролиза C_2H_2 . Карбены безактивационно внедряются в Π -связи, образуя

неустойчивые циклические структуры с энергией активации ~ 40 кДж/моль в С-Н связи.

Процесс идет следующими путями: $C_2H_2 \rightarrow C_4H_4 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow \dots$ или $C_2H_2 \rightarrow C_4H_4 \rightarrow C_4H_2 \rightarrow C_6H_4$, где C_4H_4 , C_6H_6 , C_4H_2 , C_6H_4 – группы молекул-изомеров. Образование большого набора продуктов, характеризующихся одной и той же молекулярной формулой, но различающихся по структуре, является характерной особенностью реакций с участием карбенов.

Исходя из общей схемы механизма пиролиза C_2H_2 можно выделить следующие основные типы составляющих его реакций:

1. Реакции перегруппировки;
2. Реакции внедрения карбенов в π и σ связи;
3. Реакции циклизации;
4. Реакции отщепления водорода.

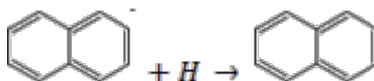
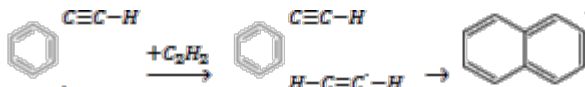
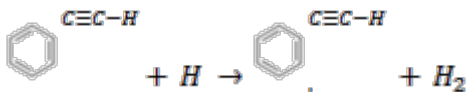
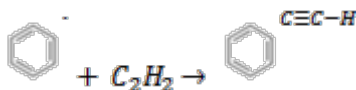
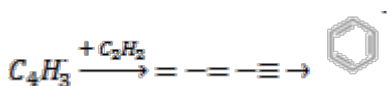
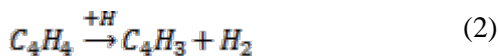
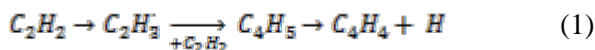
Эти реакции рассмотрены на примере различных групп (C_4H_4 и др.). В рамках данного механизма рассчитаны временные и температурные конверсии ацетилена и выходов некоторых циклических продуктов. Полученная расчетная кинетика хорошо согласуется с экспериментальными данными по пиролизу ацетилена.

Таким образом, введение карбенов в механизмы позволяет обеспечить многоканальность процесса образования сажевых зародышей и получать набор молекул-изомеров с отношением С/Н, близким к 1.

Рассмотренные выше механизмы сажеобразования достаточно хорошо описывают высокотемпературный режим. Для объяснено низкотемпературного сажеобразования, наблюдаемого в [13-16] представляется вероятным начальное образование зародышей с последующей быстрой коагуляцией крупных зародышей в сажевые частицы. В [56] проведено моделирование низкотемпературного горения метана. Механизм образования ПЦАУ – предшественников сажевых частиц можно условно разделить на две стадии. В первой стадии протекают реакции окисления метана с образованием олефинов и ацетилена, которые являются основными промежуточными продуктами на пути к образованию полициклических

ароматических углеводородов. Вторая стадия охватывает реакции зародышеобразования сажи – реакции образования ПЦАУ с последующей коагуляцией до сажевых агрегатов.

В начальной стадии окисления метана образуется радикал CH_3 . Кроме того, метан также реагирует с образовавшимися H , O атомами. Образовавшийся радикал CH_3 реагирует с атомом O , что приводит к образованию формальдегида, который реагирует с активными центрами H , O , OH с образованием CH_2O и CO . В богатых метаном пламенах возрастает доля реакций рекомбинации CH_3 радикалов, в результате чего образуется C_2 -углеродороды [57]. Взаимодействие этана с H , O , и OH радикалами приводит к образованию C_2H_4 и C_2H_2 . Образование бензола и нафталина, простейших ароматических соединений, возможно по следующим каналам [56]:



Полный механизм реакций горения метана, ведущий к образованию ПЦАУ состоит из 68 реакций.

Получены профили температуры (Т) и концентрации компонентов от времени образования бензола и нафталина близко за времена порядка (10^{-4} - 10^{-5} с), согласующемуся с характерным временем начала зародышеобразования при газофазном пиролизе углеводородов [58]. Показано, что процесс образования ПЦАУ происходит в две стадии:

- 1) Образование радикалов и молекул-предшественников ПЦАУ;
- 2) Присоединение винильного и бутадиенильного радикалов к ацетилену с образованием первого ароматического кольца.

Установлено, что в отличие от высокотемпературного режима, при котором преобладают реакции с высокими энергиями активации, в низкотемпературной зоне горения, определяющую роль играют реакции с константами скорости энергии активации которых не превышают 10-15 ккал/моль. Для низкотемпературного сажеобразования характерно образование большого количества ПЦАУ в виде конечных продуктов [13, 14], в то время как в режиме высоких температур их концентрация резко уменьшается как за счет атаки их атомами Н, О так и реакций, приводящих к их коагуляции и конверсии в сажевые агрегаты.

На основании анализа литературных данных по составу продуктов горения пламен углеводородов и полученных экспериментальных данных по образованию ПЦАУ и сажи профилей температур в пламенах метана и пропана и результатов горения метана в электрическом поле предлагается следующая качественная модель образования ПЦАУ и сажи в богатых пламенах углеводородов:

1. Конверсия углеводородов в реакциях окисления с образованием углеводородных радикалов, атомов водорода. Диффузия из зоны горения в предпламенную область атомов Н и электронов.
2. Образование радикалов, ионов, этана и этилена, и ацетилена.

3. Рост радикалов, ионов, образование карбенов на основе ацетилена и олефинов, проводящие в результате реакций присоединения к удлинению углеродной цепочки и последующей циклизации к образованию бензола и его производных.
4. Образование ароматических соединений (1) образование замкнутых ароматических соединений – ПЦАУ; 2) образование сажи) с боковыми цепями.

1.6 Оптимизация выхода сажи на основе критериальной обработки результатов

Обширный экспериментальный материал по низкотемпературному горению метана в режиме сажеобразования в широких пределах параметров горения позволяет получить обобщенные соотношения для установления взаимосвязи свойств и выхода конечных продуктов, технического углерода, от условий эксперимента. Для оптимизации выхода сажи указанную задачу можно решить в некотором приближении с учетом существенных параметров, определяющих процесс окислительного пиролиза метана. За основу взят метод расчета критериальных уравнений, приведенных в [59,60].

Для вывода критериальной зависимости выхода технического углерода при горении метана в таблице 1.10 представлены такие следующие параметры K_1 , K_2 , K_3 , P_x/P_{\max} , где P_x – количество полученной сажи, P_{\max} – максимальное количество углерода в исходном углеводороде, K_1 – рассчитывается по формуле:

$$K_1 = \frac{T^2}{T_{\text{ин}} T_2} \cdot \left(\frac{Q^{CH_4}}{Q^{CH_4} + Q^{O_2}} \right)^2$$

По этим данным найдены обобщенные показатели низкотемпературного горения метана, позволяющего установить зависимость выхода целевого продукта (технического углерода) от технологических параметров проводимого процесса окисления метана.

При оставлении критериальной зависимости с учетом данных безразмерных комплексов эмпирическое уравнение, включающее эти обобщенные показатели будут, например, для выхода технического углерода иметь следующий вид:

$$\gamma_c = \frac{\left[\frac{Q_2^0}{Q_4^0} \cdot T_{пл} \right]^2}{\left[\frac{T_1}{T_2} \right]^2} \cdot \left(\frac{H}{C} \right)^{\theta} \cdot \left(\frac{J_m}{J_p} \right)^z \cdot \left(\frac{L}{D} \right)^y$$

где γ_c – выход твердого углеродистого осадка в весовых q – отношении динамические напоры газовой смеси в камере сгорания и перемычке между секциями реактора:

$$q = \frac{\rho_{кам} \cdot v_{кам}^2}{\rho_{пер} \cdot v_{пер}^2}$$

где $\rho_{кам}$, $\rho_{пер}$ – плотности потока газовой смеси в камере и перемычке, $v_{кам}$, $v_{пер}$ – линейные скорости потока газовой смеси в камере и перемычке, H/C – отношение грамм атомов Н и С в исходном сырье, J_T – энтальпия газовой смеси на выходе из перемычки, J_p – энтальпия газовой смеси при температуре реакции $T_{пл}$, L/D – отношение длины камеры реактора к его диаметру.

Таблица 1.10

Значения параметров необходимых для расчета критериальных зависимостей

T ₁	T ₂	Q _{СН4} , см ³ /мин	Q _{СН4} , см ³ /мин	S _{пл} , м ² /г	M, см ³ /г	T _{пл} , К	ρ _х , г/мин	ρ _г /ρ _ш	K ₁	K ₂	K ₃
673	1173	2000	1075	47	93	1445,9	0,126	0,1177	0,112	0,21	0,176
723	1173	2000	1075	45	92	1463,9	0,129	0,1208	0,128	0,218	0,179
773	1173	2000	1075	45	93	1476,4	0,120	0,1121	0,144	0,214	0,174
823	1173	2000	1075	42	88	1491,4	0,113	0,1053	0,162	0,2135	0,170
873	1173	2000	1075	38	76	1547	0,106	0,0989	0,176	0,206	0,165
773	973	2000	1075	26	60	1321	0,043	0,0401	0,1932	0,131	0,122
773	1073	2000	1075	34	68	1376	0,066	0,0613	0,168	0,163	0,142
773	1173	2000	1075	41	80	1414	0,108	0,101	0,158	0,209	0,168
773	1173	2000	1075	51	104	1590	0,164	0,153	0,141	0,239	0,193
773	1173	2215	1190	45	95	1478	0,148	0,1249	0,144	0,227	0,179
773	1173	2460	1320	45	96	1474	0,161	0,1244	0,146	0,228	0,180
773	1173	2740	1470	35	74	1476	0,110	0,075	0,146	0,176	0,154

При составлении критериальной зависимости было сделано допущение, что исходную смесь CH_4/O_2 можно считать идеальным газом, и следовательно, плотности газовых потоков можно определять из уравнения состояния идеальных газов:

$$p = \frac{P \cdot M_{\text{ср}}}{R \cdot T}$$

где P – давление, $M_{\text{ср}}$ – средний молек. вес смеси; R – универсальная газовая постоянная.

Математическая обработка экспериментальных данных позволила определить показатели степени, которые соответственно равны:

$$\delta = -0,056; \lambda = -7,860; \theta = -5,57; z=9.550; y = -4.920$$

Точность расчета с использованием данного критериального уравнения для выхода технического углерода составляет 90-95%.

На рис. 1.21 представлена зависимость удельной геометрической поверхности $S_{\text{уд.}}$ от K_2 по данным таблицы 1.10 K_2 – безразмерный комплекс, рассчитываемый по формуле:

$$K_2 = \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_{\text{пл}}^2} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{P_x}{P_{\text{max}}} \right)^{0,5}$$

На рис. 1.21 можно судить о зависимости $S_{\text{уд.}}$ от температурных факторов условий проведения процесса и отношения количества образовавшейся сажи к количеству углерода в исходном сырье израсходованного за это время. $T_{\text{пл}}$ рассчитано с учетом температуры предварительного подогрева горючей смеси по методу предложенному [61].

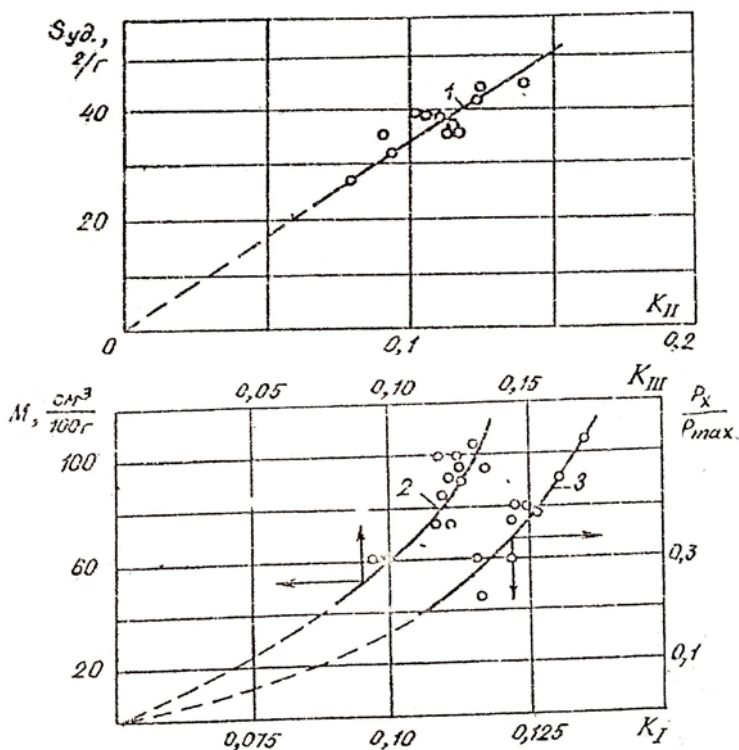
На рис. 1.21 видно, что характер зависимости близкий к линейному т.е. для получения технического углерода с большой удельной поверхностью, необходимо процесс вести при больших T_1 и T_2 .

На рис. 1.21 (кривая 2) проведена графическая зависимость характеристики технического углерода-масляного числа M от

K_3 , где K_3 – безразмерный комплекс, рассчитываемый по формуле:

$$K_3 = \frac{T_{пл}}{T_2} \cdot \left(\frac{P_x}{P_{max}} \right)^{1/2} \cdot \exp \frac{T_{пл}}{T_2}$$

Видно, что характер зависимости сложный. Разброс точек лежит в пределах ошибки эксперимента.



1 – удельной геометрической поверхности, $S_{уд}$. от K_2 ; 2 – масляного числа M от K_2 ; 3 – доли образующего технического углерода P_x/P_{max} K_1 ;

Рис. 1.21. Зависимость характеристик технического углерода /сажа/ от безразмерных комплексных параметров

На рис. 1.21 (кривая 3) показано зависимость доли образовавшейся сажи P_x/P_{\max} от K_1 из которого следует, что для увеличения выхода технического углерода процесс необходимо вести при больших начальных температурах первой секции реактора T_1 и больших расходах метана.

Таким образом, рассчитаны безразмерные критериальные параметры K_1, K_2, K_3 коррелирующие с относительным выходом сажи P_x/P_{\max} , удельной геометрической поверхностью $S_{уд.}$ и масляным числом M . Определены зависимости между ними, позволяющие получать низкотемпературные сажи с заданными свойствами.

Анализ данных по исследованию образования ПЦАУ и сажи при низкотемпературном горении метана и пропана позволяет рассматривать сажеобразующие пламена в качестве химического реактора, которым можно управлять с целью получения определенных ПЦАУ с регулированием их концентрации либо получения сажи с заданными структурными характеристиками.

1.7 Управление образованием ПЦАУ и сажи в режиме горения

Сажеобразование при горении – это сложный многостадийный процесс, где важную роль играют реакции образования и превращения ПЦАУ. Несмотря на быстрый и сложный механизм реакций сажеобразования, важным является проблема управления образованием ПЦАУ и сажи.

1.7.1 Влияние химических добавок на образование полициклических ароматических углеводородов

Рассмотрим некоторые из полученных экспериментальных данных по влиянию химических добавок на сажеобразование. Металлические добавки (например, содержащие железо и марганец) обычно рассматривают как хорошие ингибиторы сажи в процессах горения [62-64]. С другой стороны, имеются экспериментальные исследования, которые показывают, что некоторые металлсодержащие добавки увеличивают

концентрацию ПЦАУ и выход сажи в пламенах углеводородов [65].

В таблице 1.11 представлена информация о влиянии некоторых химических соединений на образование сажи и ПЦАУ из ряда публикаций. Фейтелберг и др. [66] обнаружили, что добавки ферроцена и марганца при всех условиях увеличивают сажеобразование в этиленовых пламенах предварительно перемешанных смесей. Добавки не изменяют концентрации частиц C_1 - C_4 . Выдвигая гипотезу, что железо на поверхности растущих сажевых частиц катализирует образование ПЦАУ из ацетилена, Ханн и Каралампопулос [67] обнаружили, что увеличение сажеобразования наблюдается при добавлении пентакарбонила железа к пламени предварительно перемешанной смеси пропана. Они характеризуют увеличение объемной доли сажи действием ядра оксида железа на начальную площадь поверхности сажи. Авторы также показывают, что в камерах сгорания, применяемых на практике, добавки железа могут катализировать окисление углерода через образование Fe_2O_3 (выжигание сажи).

Булевич [68] и Салуца [69] показывают, что изменение концентраций добавок могут изменить характер их действия от подавления дыма до увеличения его эффекта для диффузионных пламен. Салуца [69] обнаружил, что введение добавок металла на разных высотах диффузионных пламен может привести к разным последствиям. Самая низкая высота ввода добавок соответствует уменьшению уровня производства сажи. Введение добавок при высоких уровнях изменяет их влияние от подавления до увеличения сажеобразования. Доступные экспериментальные данные показывают, что влияние на выход сажи металлических добавок наблюдается в предварительно перемешанных и диффузионных пламенах (таблица 1.11).

Влияние NH_3 и $Fe(CO)_5$ пламени акцепторов-радикалов на концентрацию молекул полициклических ароматических углеводородов и их предвестников было определено на основе моделирования экспериментов для пламен предварительно перемешанной смеси и в перемешиваемом реакторе [76].

Таблица 1.11

Влияние металлосодержащего агента на ПЦАУ и сажеобразование

Примеси	Топливо	Процесс	Влияние
NaCl, KCl	C_2H_4	Ламинарное попутное диффузионное пламя	Na — не влияет; K — снижение объемной доли сажи, не влияет [71]
Na, K, Cs, Ca, Sr, Ba (соли)	C_2H_4 /воздух	Пламя предварительно перемешанной смеси	Значительное увеличение количественной концентрации Na, K, Cs (<1 ppm) и незначительное снижение выхода сажи [62]
Ферроцен, $(C_5H_5)Mn(CO)_3$	$C_2H_4/O_2/N_2$	То же	Увеличение производимой сажи. Не влияет на момент стадии возникновения сажи и частиц C_1-C_4 [66]
Примеси	Топливо	Процесс	Влияние
Ферроцен, производные ферроцена, органометаллические соединения железа, цинка, титана	Неочищенная нефть	Очаг огня	Ферроцен и его производные снижают образование сажи. Другие органометаллические соединения Fe, Ti, Zr не влияют [72]
$Fe(CO)_5$	Пропан	Пламя предварительно перемешанной смеси	Увеличение объемной доли сажи [67]
Ферроцен	C_2H_4 /воздух	Попутное Диффузионно пламя	Усовершенствованный процесс сажеобразования; герметизация Fe в сажевых частицах уменьшает сажу окислением [73]
Ферроцен	Метан, ацетилен	Ламинарное попутное диффузионное пламя	Пламя C_2H_2 — не влияет на ПЦАУ; пламя метана — снижает ПЦАУ [74]
Гидроксид калия	Толуол	Жидкостно-впрыскивающая печь	Увеличение твердой фазы ПЦАУ для слабых пламен; увеличения концентрации ПЦАУ не наблюдалось для горения с избытком топлива [75]
Li, Na, Ba, K, Cs, Mn, Co, Ni,	C_2H_2 , C_3H_8	Диффузионное пламя	K и Cs оказывают эффект сажи при высоких концентрациях и

Cu, Zn, Al, S, Fe, Pb, Cr (соли)			эффект продвижения при низких концентрациях [68]
Fe(CO) ₅	C ₂ H ₄	Пиролиз после ударных волн	Эффект промотирования [76]
HBr, Fe(CO) ₅	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	Пламя предварительно перемешанной смеси	Вблизи стехиометрических условий увеличивается концентрация ПЦАУ [71]

Полученные результаты позволяют предположить механизм, который совмещает модель сажи и кинетическую модель с реакциями, определяющими способность ингибирования пламени пентакарбонилем железа и HBr. Вблизи стехиометрических условий влияние радикала-акцептора очень большое. Увеличение эквивалентного соотношения снижает относительное влияние этих примесей. С увеличением эквивалентного соотношения влияние добавок газофазных акцепторов исчезает.

Кинетические модели показывают, что влияние газовой фазы примесей приводит к увеличению образования ПЦАУ. Результаты данной работы подтверждают ранние предположения о том, что экспериментально наблюдаемое снижение образования макрочастиц, возможно, является результатом гетерогенных реакций оксидов железа, связанных с увеличением скорости окисления образованной сажи. Моделирование показывает, что вклады со стороны соединений пропаргила и механизмов образования бензола зависят от эквивалентного соотношения. Первый преобладает в богатой системе, где соединение пропаргила соответствует образованию бензола, в то время как последние более важны при низких значениях эквивалентного соотношения.

1.7.2 Влияние электрического поля

Влияние электрического поля на процессы горения углеводородов представляет большой интерес для направленного химического синтеза и управления сажеобразованием в экологических целях. В [77] установлено, что даже электрическое поле малой напряженности существенно влияет на кинетику горения. Процесс образования

сажи в углеводородном пламени в значительной степени определяется тем, что частица сажи в пламени приобретает положительный заряд [46,78-80]. Этот процесс можно контролировать с помощью внешних электрических полей [49].

Воздействие электрического поля на процесс горения рассматривалось многими исследователями с позиции влияния на структуру и выход сажевых частиц. Однозначно определено, что при приложении постоянного электрического поля на диффузионное пламя при атмосферном давлении выход сажевых частиц значительно уменьшается, и при напряженности в 200 кВ/м снижение составляло 90 % при отрицательной полярности и 70 % при положительной полярности [81]. При этом форма пламени значительно менялась с увеличением прикладываемого напряжения и полярности. Температура на конце пламени при отрицательной полярности была примерно на 500 °С выше, чем в отсутствие электрического поля, и составляла на конце пламени 1800 °С, что не наблюдалось при положительной полярности. Был сделан вывод, что уменьшение количества сажи под воздействием электрического поля было обусловлено окислением частиц сажи.

Из детального анализа размеров сажевых частиц, проведенного с помощью электронной микрофотографии, было установлено, что размеры частиц диаметром 50 нм, полученные в опытах без приложения электрического поля, уменьшились до 10 нм в диаметре при наложении электрического поля в несколько киловольт [81]. При этом, как показано в работе [82], с увеличением величины прикладываемого напряжения частицы сажи становятся более однородными.

Известно, что электрическое поле действует на процесс зарождения сажевых частиц, влияет на их рост и что частица сажи в пламени приобретает преимущественно положительный заряд [81, 83]. Согласно ионной теории [22], ионы типа $CnHn^+$ являются активными центрами для роста сажевых частиц, что также существенным образом определяет кинетику процесса сажеобразования при воздействии внешнего электрического поля.

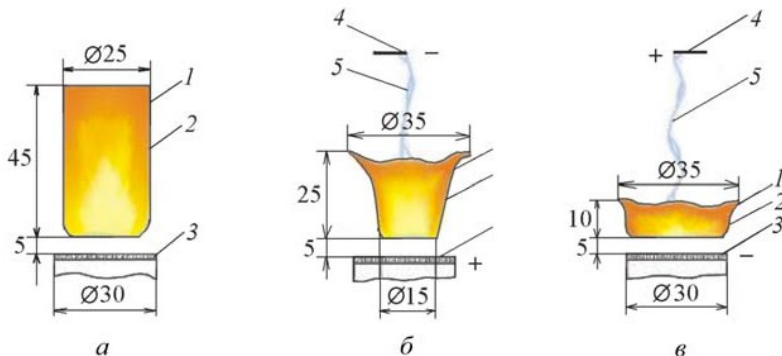
При напряженности электрического поля в 200 кВ/м и выше выделяемое джоулево тепло становится сравнимо с тепловыделением за счет химической реакции, что повышает температуру пламени до 1800 °С и выше [81].

В работе [84] изучено влияние параметров постоянного электрического поля – величины приложенного напряжения, полярности – на форму пламени, выход и структурные характеристики образующихся частиц сажи, фуллеренов и ПЦАУ.

Исследования проводились при горении предварительно перемешанной смеси паров бензола с кислородом при атомарном соотношении C/O = 1,0 с добавлением 10 % аргона по объему на плоской горелке при давлении $P = 40$ Торр. Использована электродная система игла–плоскость с межэлектродным расстоянием $H = 18$ см, расположенная в горелочном устройстве, выполненном из кварцевого стекла. В качестве плоскостного электрода служила матрица горелки. К электроду-игле, размещенному в верхней части горелочного устройства, прикладывалось постоянное высоковольтное напряжение U отрицательной ("минус" на электроде-игле) или положительной ("плюс" на электроде-игле) полярности в диапазоне 0,5-20 кВ. В результате наложения продольного электрического поля создавался отрицательный или положительный электрический разряд, который воздействовал на пламя. Влияние электрического поля на пламя проявлялось визуально, начиная с $U \geq 1,35$ кВ – для отрицательной полярности и с $U \geq 3,0$ кВ – для положительной полярности. Это влияние выражалось в сжатии, колебании, вытягивании, сплющивании пламени, превращении его в тюльпанообразную форму и в других явлениях. При отсутствии электрического поля пламя горело устойчиво, без колебаний, имело форму цилиндра (по форме горелки) с диаметром $D = 2,5$ см, высотой светящейся зоны $L = 4,5$ см, отрывом от горелки $\delta = 0,5$ см. При наложении электрического поля напряжением $U = 10$ кВ и выше верхняя часть фронта пламени принимала вид волны (рис. 1.22), повторяя волнообразное воздействие на нее светящегося

извилистого шнура тлеющего разряда, но отрыв пламени от горелки оставался неизменным.

Для положительной полярности, начиная с $U \geq 10$ кВ, действие электрического поля на пламя усиливалось до такой степени, что приводило к его гашению, т. е. под действием электрического поля положительные ионы и увлекаемые ими нейтральные частицы выносились из фронта пламени в предпламенную зону и далее к отрицательному электроду — горелке, что и гасило пламя. При обратной полярности погасания пламени не происходило, что еще раз косвенно подтверждает преимущественное значение положительных ионов в организации процесса горения [49,83].



a – без наложения электрического поля; *б*, *в* – при наложении электрического поля отрицательной и положительной полярности соответственно ($U = 10$ кВ); 1 – фронт пламени; 2 – средняя светящаяся часть; 3 – горелка; 4 – верхний электрод-игла; 5 – светящийся шнур тлеющего разряда

Рис. 1.22. Вид и размеры пламени

Анализ микрофотографий образцов сажи показал, что полученная сажа является полидисперсным веществом, а ее частицы по форме близки к сферическим. Средний арифметический взвешенный диаметр сажевых частиц d_{cp} , а также их максимальный d_{max} и минимальный d_{min} диаметры приведены в таблице 1.12.

Электрическое поле способствует наращиванию частиц сажи за счет изменения времени их пребывания в зоне роста. При положительной полярности происходит более быстрое увеличение их размеров. Однако более длительная задержка сажевых частиц в зоне горения и зоне действия электрического поля приводит к их окислению.

Таблица 2.12

Размер сажевых частиц в зависимости от приложенного напряжения и полярности

U , кВ	Полярность электрического поля					
	отрицательная, А°			положительная, А		
	$d_{\text{ср}}$	d_{max}	d_{min}	$d_{\text{ср}}$	d_{max}	d_{min}
0	172	225	112	172	225	112
1	173	314	78	228	333	115
5	175	262	98	213	345	69
10	189	267	111	208	364	121
20	191	306	141	164	281	108

Изучены процессы сажеобразования при горении метан-кислородной смеси в электрическом поле при изменении прилагаемой разности потенциалов от 0 до 2,2 кВ с разной полярностью электродов [82].

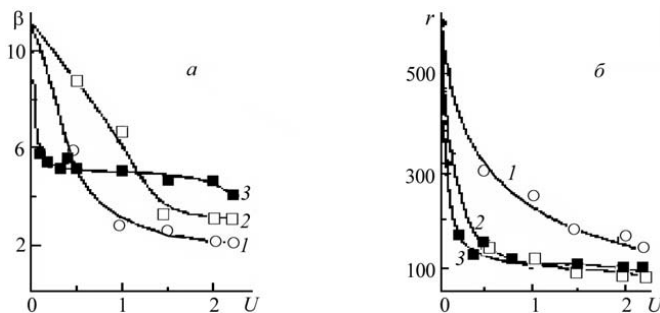


Рис. 1.23. Зависимость сажевого выхода β (а) и размеров сажевых частиц r (б) от полярности электродов: 1 – $\bar{+}$; 2 – \pm ; 3 – $\bar{-}$; (расстояние между электродами: 90 мм (1, 2) и 205 мм (3) [148]. U , кВ; β , %; r , Å

Установлено, что при наложении электрического поля происходит уменьшение размеров сажевых частиц и выхода сажи. В случае, когда положительный электрод находится у входа II секции, образующиеся сажевые частицы заряжаются под действием термоэлектронной эмиссии и, получив положительный заряд, ускоряются внешним полем (рис. 1.23). Вследствие более быстрого прохождения зоны горения сажевые частицы не успевают вырасти до размеров, характерных для процесса при отсутствии поля, чем и объясняется уменьшение массы сажи и размеров сажевых частиц. В случае противоположного направления электрического поля сажевые частицы замедляются полем в области отрицательных зарядов.

Литература

1. Соколик А.С. Самовоспламенение пламя и детонация в газах. М. Изд. АН СССР, 1960, 427 с.
2. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М., Мир. 1965. 592 с.
3. Зельдович Я.Б., Семенов Н.Н. Кинетика химических реакций в пламенах // Эксперимент, и теорет. физики, 1940, Т.10, с. 1116-1136.
4. Фристром Р.М., Вестенберг А.А. Структура пламени. М., Металлургия, 1969.
5. Ксандопуло Г.И. Химия пламени. М. 1980, 256 с.
6. Ксандопуло Г.И., Дубинин В.В. Химия газофазного горения. М. Химия. 1988, 241 с.
7. Ксандопуло Г.И., Колесников Б.Я., Однорог Д.С. Низкотемпературная зона фронта углеводородных пламен. Окисление пропана вблизи фронта пламени // Физ. горения и взрыва, 1974, т. 10. № 6. 841-847 с.
8. Ксандопуло Г.И., Колесников Б.Я., Дубинин В.В., Однорог Д.С. Низкотемпературная зона фронта углеводородных пламен. Окисление гексана вблизи фронта пламени // Физ. горения и взрыва, 1977, т.13, № 4. 641-644 с.
9. Мансуров З.А., Мироненко А.В., Жукова Л.Н., Ксандопуло Г.И. Обнаружение радикалов и их распределение во Фронте неизотермического холодного пламени диэтилового эфира. ДАН СССР 1978, т. 239, 883-885 с.
10. Fristrom R.M. Flames as chemical reactors // 2nd Simp. on Chemical Reactions Dynamics, University of Padia, 1975, p. 25.
11. Мержанов А.В. Процессы горения в химической технологии и металлургии // Черноголовка. Изд. ОИХФ. АН СССР. 1975. 5-28 с.
12. Мироненко А.В., Мансуров З.А. Получение олефинов и оксисоединений в режиме холодных пламен пентана // Прикладная химия, 1990, № 6, т. 63, 1351-1355 с.

13. Мансуров З.А., Тулеутаев Б.К., Пестерев В.И., Касымбекова З.А., Попов В.Т. Исследование полиароматических углеводородов продуктов низкотемпературного горения метана. Неотехимия. 1989, т. 29, № 2, 188-191 с.
14. Мансуров З.А., Турешева Г.О., Пестерев В.И., Попов В.Т., Меркулов А. Исследование образования полициклических ароматических углеводородов при низкотемпературном горении пропана. Нефтехимия. 1991. т.31, №1, 98-101 с.
15. Mansurov Z.A. Soot formation – a transitional phenomenon between cool and hot flames. Abstracts of the 13th Int. Symp. on Combustion Processes. Cracow, 1993, p. 107.
16. Мансуров З.А., Тулеутаев Б.К., Попов В.Т. Королев Ю.М., Меркулов А.А. Сажеобразование при низкотемпературном горении метана // Физика горения и взрыва. 1991., т. 27, №1, 42-45 с.
17. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М. АН СССР, 1960. 493 с.
18. Fish A. The cool flames of hydrocarbons // Angew, Chem. Internat. Edit., 1968, V. 7. № 1, p. 45-60.
19. McKay, The Gas. phase oxidation of hidrocarbons. Prog. Energy Combust. Sci., 1977, № 2. V.3, p.105-126.
20. Патент США N5 2706740, 1955.
21. Погосян М.Д., Симонян Т.Г., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. Закономерности тепловыделения и накопления радикалов в области холоднопламенного и высокотемпературного окисления пропана. Структура газофазных пламен // ч.1. ИТПМ СО АН СССР. Новосибирск. 1988. 59 с.
22. Теснер П.А. Образование углерода из углеродов газовой фазы // М. Химия. 1973. 135 с.
23. Haynes B.S., Wagner H.G. Soot formation // Prog. Energy Combust. Sci., 1981, V.7. p. 229-273.
24. Homann K., Wagner H.G. Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames // 11th Symp.Int. on Combustion, Pittsburg, Comb. Inst., p.371-379.
25. Cundall R.B., Fusse D.E., Herrison A.J. An investigation of the precursors to carbon particles during the pyrolysis acetelere and ethylene // Proc. of the 11th Int. Symp. on shok tubes waves, 1977, p. 75-182.
26. Bonne U., Homman K.N., Wagner H.G. Carbon formation in premixed flames // 10th Symp. Int. on combustion. The combustion Inst., Pittsburg, 1965, p. 503.
27. Homman K.H. Carbon formation in premixed flames // Comb. and Flame, 1967, V.11, p. 265-287.
28. Thomas A. Carbon formation in premixed flames // Combust. Flame, 1962, № 6, p. 46-62.
29. Lahaye J., Prado C., in Chemistry and Physics of Carbon (Walker P.L. and Thrower P.A., Eds), Marcel Dekker, New York, 1978, V.13, p.167.
30. Homman K.H., Wagner H.G. Chemistry of carbon formation in flames, Proc.Roy.Soc., A, 1968, V. 397, p.141-152.

31. Graham S.C. The collisional growth of soot particles at high temperatures // 16th Symp. Int. on Combustion. The Combust. Inst., Pittsburg, 1977, p.633-669.
32. Stein S.E. On the high temperature chemical equilibrium of polycyclic aromatic hydrocarbons // J.Phys. Chem., 1978, V.82, p. 566-571.
33. Бенсон С.В. Термохимическая кинетика. М. Изд. Мир., 1971. 308 с.
34. Stein S.E., Fank A. High temperature stabilities of hydrocarbons // J. Phys.Chem., 1985, V.89, p. 3714-3725.
35. Bittner J.D., Howard J.B. Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene /oxygen/ argon flame. 18th Symp. Int. on Combustion, Combust. Inst., Pittsburg, 1981, p. 1105-1116.
36. Crittenden B.D., Long R. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in rich premixed acetylene and ethylene flames // Comb. and Flame, 1973, V.7, p. 359-368.
37. Crittenden B.D., Long R. The mechamisms formation of polycyclic aromatic compounds in combustion system. Corcinog. Compr. Surw. 1976, № 1, p. 209-223.
38. Calcote H.F. Mechanisms of soot nucleation in flames. A critical review // Combustion and Flame, 1981, 42, p. 215-242.
39. Wersborg B.L., Yeung A.C., Howard J.B. 15-th Symp. Int. on Combustion. 1975, p. 1439.
40. Mansurov Z.A., Pesterev V.I., Turesheva G.O., Popov V.T. On polycyclic aromatic hydrocarbon formation in the soot flames of methane and propane. Archivum combustiorns, 1990, V. 10, p. 209-215.
41. Манташян А.А., Налбандян А.В. Журнал физ. химии. 46, № 12, 1972.
42. Lazer D.R., Schneider I.A. The cool flame oxidation methane // Revue Romaine de Chimie, 1968, V.13, p.1285-1290.
43. Пестерев В.И. Спектроскопическое исследование конформационных эффектов производных билиридина. Дисс.канд. наук. АН КазССР., 1981.
44. Королев Ю.М. Рентгенографическое исследование механизма преобразования органических веществ в процессе литогенеза // Геология нефти и газа, 1988, № 3, 37-41 с.
45. Henson R.J. //Combustion and Flame. 1967. V. 11. p.288.
46. Mayo R.Y., Weinberg F.G. // Proc. Roy. Soc. A.London. 1970. V. 319. p. 351-371.
47. Honman K.H. Ber. Bunz.Phys. Chem. 1979. V.83. p. 733-745.
48. Weinberg F.J. //Far. Soc. Symp. 1973. p.120-132.
49. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения. М. Энергия. 1976. 268 с.
50. Мансуров З.А., Тулеугаев В.К., Алмазов Н.С. Образование ультрадисперсной сажи при низкотемпературном горении метана и пропана в электрическом поле //Тез. док. 2 Всесоюзной конф. Физ.Хим. ультрадисп. систем. ИНХ АН Латв. ССР, Рига, 1988, с. 198- 199.
51. Меркулов А.А., Шелуханская Э.Н., Усынина Г.Ф., Каретина Н.Л. Изучение состава экстрактов технического углерода // Процессы получения технического углерода на высокопроизводительном оборуд. его св-ва и прим. М. Химия, 1983. с. 165.

52. Красовицкий В.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры // М. Химия, 1984, с. 334.
53. Меркулов А.А. Полак Л.С., Попов В.Т. Механизм образования технического углерода (сажи). О роли карбенов в процессе пиролиза углеводородов // Журнал физ. химии 1986. т. 60, №11. с.2692-2697.
54. Merculov A.A., Ovsyanikov A.A. et. al. Initial stages of soot formation in thermal pyrolysis of acetylene. Mechanism for homogeneous pyrolysis of acetylene. Plasma Chem, Plasma Processing, V.9., №1, 1989, p.95-104.
55. Cullis C.F, in petroleum derived carbons [Eds. M.Z. Deviney and T.M.O. Grady]. Am.Chem.Soc. Washington, 1976, p.346.
56. Мухтаров Н.А., Мансуров З.А., Ташута В.Н. Моделирование образования ПАУ при низкотемпературном горении метана // Тез. докл., всесоюз. конфер. // Образование и выброс канцерогенных углеводородов с продуктами сгорания топлив. Самара, 1991, с. 41.
57. Warnatz T. The structure of laminar alkane-, alkeen-, and acetylene flames // XVIII Symp. Int. on Combustion, 1981, p. 369-382
58. Сурувикин В.Ф. Аналитическое описание процессов зародышеобразования и роста частиц сажи при термическом разложении ароматических углеводородов в газовой фазе // Химия твердого топлива, 1976, № 1, с. 111-122.
59. Полак Л.С., Попов В.Т., Овсянников А.А. Обобщение показателей процесса плазмохимического пиролиза углеводородов до ацетилена и этилена // Состав, переработка и транспорт. нефтей Казахстана. Тез. док. IV Респ. конф. по нефтехимии. Гурьев. 1977. 210-213 с.
60. Колобова Е.А., Круковский В.К., Попов В.Т. Применение критериальных уравнений для прогнозирования результатов лазерной газификации Ирша-Бородинского угля в среде водяного пара // Хим.тверд. топлива. 1984. № 6. 111-114 с.
61. Leroux P.J., Mathieu R.M. Kinetics of the pyrolysis of methane to acetylene // Chem. Eng. Prog. 1961, V.57, № 11, p. 54.
62. Haynes B.S., Jander H., and Wagner H.Gg. The Effect of metal additives on the formation of soot in premixed flames // Proc. Combust. Inst.18:1365 (1978).
63. Howard J.B., Kausch Jr., W. J. Soot control by fuel additives // Prog. Energy Combust. Sci. 6:263 (1980).
64. Lahaye J., Boehm S., Ehrburge P. Metallic Additives in soot formation and post-oxidation, Soot formation in combustion / Ed. H. Bockhorn. Berlin: Springer-Verlag, 1994. P. 307-315.
65. Babushok V.I., Tsang W., McNesby K.L. Additive influence on polycyclic aromatic hydrocarbon formation // Proc. Combust. Inst. 29:2315(2002)
66. Feitelberg A.S., Longwell J.P., Sarofim A.F. Metal enhanced soot and PAH formation // Combust. Flame 92:241 (1993).
67. Hahn D.W., Charalampopoulos T.T. The role of iron additives in sooting premixed flames // Proc. Combust. Inst. 24:1007 (1992).
68. Bulewicz E.M., Evans D.G., Padley P.J. Effect of metallic additives on soot formation processes in flames // Symposium (Intern.) on Combustion Volume 15, Issue 1, 1975, Pages 1461-1470.

69. Salooja K.C. Combustion Control by Novel Catalytic Means // *Nature*, Volume 240, Issue 5380, pp. 350-351 (1972).
70. Blevins L.G., Fletcher R.A., Benner B.A., Steel E.B., Mulholland G.W. The existence of young soot in the exhaust of inverse diffusion flames // *Proc. Combust. Inst.* 29 (2002) 2325-2333.
71. Durant J.L., Busby W.F., Lafleur A.L., Penman B.W., Crespi C.L. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat. Res. Genet. Toxicol.* 371:123–157, 1996.
72. Mitchell J.B.A. Smoke reduction from burning crude oil using ferrocene and its derivatives // *Combust. Flame* 86:179 (1991).
73. Zhang J., Megaridis C.M. Soot suppression by ferrocene in laminar ethylene/air nonpremixed flames // *Combust. Flame* 105:528(1996).
74. Kasper M., Siegmann K.. The Influence of Ferrocene on PAH Synthesis in Acetylene and Methane Diffusion Flames // *Combust. Sci. Technol.* 140:333 (1998).
75. Wei. Y.-L. Effect of potassium hydroxide on PAH formation during toluene incineration // *Chemosphere* 37(3):509 (1998).
76. Tanke D., Wagner H. Cg., Zaslanko I.S. Mechanism of the action of iron-bearing additives on soot formation behind shock waves // *Proc. Combust. Inst.* 27:1597(1998).
77. Wersborg B.L., Yeung A.C., Howard J.B. Concentration and mass distribution of charged species in sooting flames // *Prepr. 15th Symp. (Int.) on Combustion*. Pittsburg: The Comb. Institute, 1975. P. 1439-1448.
78. Keil D.G., Gill B.J., Olson D.B., Calcote H.F. Ionization and soot formation in premixed flames // 20 Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburg: The Comb. Institute, 1984. P. 1129-1137.
79. Weinberg F.J. Smokes, droplets, flames and electric fields *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 1973, 7, 120.
80. Меркулов А.А., Попов В., Тулеугаев Б.К., Алмазов Н.С. Синтез ультрадисперсной сажи при горении метана в электрическом поле // Тезисы докладов III Всесоюзной конференции «Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул». – М., 1991. с. 223.
81. Masahiro S., Toshihiro A., Masataka A. Control of soot emitted from acetylene diffusion flames by applying an electric field. // *Combustion and flame* 119. 1999, pp. 356-366.
82. Мансуров З.А., Меркулов А.А., Попов В.Т., Тулеугаев Б.К., Алмазов Н.С. Образование ультрадисперсной сажи при горении метана в электрическом поле. // *Химия твердого топлива*. 1994. № 3. С. 83-86.