

**ГАЗИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА
В ДИФфуЗИОННЫХ ПЛАМЕНАХ УГЛЕВОДОРОДОВ.
III. ПЛАМЕНА СМЕСЕЙ АЦЕТИЛЕН — ВОДОРОД.
АЦЕТИЛЕН — ВОДЯНОЙ ПАР**

П. А. Теснер, А. М. Цыбулевский
(Москва)

В работах [1, 2] было показано, что в верхней части диффузионных пламен ацетилен-азотных смесей, а также диффузионного пламени природного газа, основную роль в процессе исчезновения дисперсного углерода играет газификация продуктами полного горения. Углеродные частицы обгорали равномерно по внешней поверхности без развития пористости.

В настоящем сообщении изложены результаты исследования газификации углерода в пламенах смесей ацетилен — водород и ацетилен — водяной пар.

1. Была использована экспериментальная установка, описанная ранее [1]. Для получения спокойных стабильных некоптящих пламен смесей ацетилена с водяным паром весь поток ацетилена пропускали через сатуратор с пористой пластинкой № 3, обладающий высокой эффективностью насыщения (99%). Сатуратор помещали в ультратермостат, в котором поддерживалась температура, соответствующая требуемой упругости водяного пара. Вся коммуникация от сатуратора до горелки нагревалась при помощи электрической спирали. Температура в подводящей линии поддерживалась не выше 100° С.

Составы исходных смесей и геометрические характеристики исследованных пламен приведены в табл. 1.

Отбор проб сажи и определение ее весаго потока производили путем осаждения на

неподвижную осадительную поверхность [1]. Применение других методов осложнено высоким содержанием водяного пара в продуктах горения, который, конденсируясь, заливае т пламя и отборные трубки. Дисперсность отобранных образцов сажи определяли кинетическим методом [3] и методом БЭТ по адсорбции паров бензола (рис. 1, 2). На этих же графиках показано изменение температуры в зоне горения с удалением от устья горелки. Величины температур получены экстрапо-

Таблица 1

Пламя	Состав исходной смеси	Расход смеси, см ³ /сек	Высота пламени, мм	Диаметр пламени, мм
В	12% C ₂ H ₂ +88% H ₂	40,0	210	13,0
В ₁	14% C ₂ H ₂ +86% H ₂ O	53,5	185	10,5
В ₂	16% C ₂ H ₂ +84% H ₂ O	47,0	205	13,0
В ₃	20% C ₂ H ₂ +80% H ₂ O	37,7	227	14,0

ляцией к нулевому диаметру результатов измерений четырьмя различным диаметром термopами, термоспай которых были покрыты тонким слоем плавленого кварца.

Отбор газовых проб из пламени осуществлялся при помощи медного водоохлаждаемого пробоотборника с диаметром заборной трубки

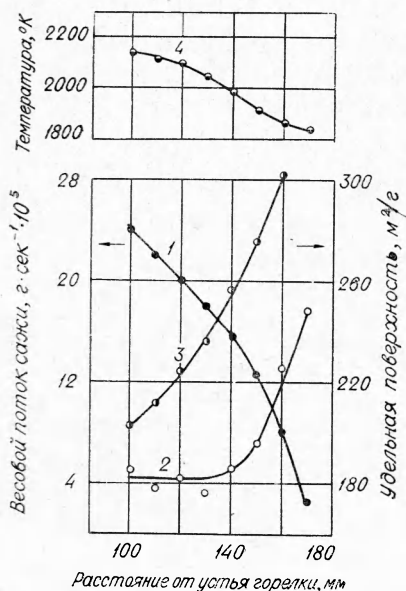


Рис. 1. Изменение весового потока, удельной поверхности сажи и температуры в пламени В.

1 — весовой поток; 2 — удельная поверхность по кинетическому методу; 3 — удельная поверхность по БЭТ; 4 — температура.

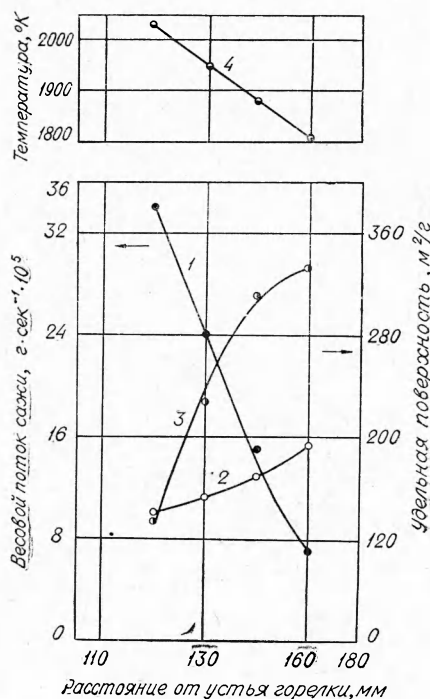


Рис. 2. Изменение весового потока, удельной поверхности сажи и температуры в пламени В₁ (обозначения см. рис. 1).

0,2 мм. Концентрационные профили продуктов горения в верхней части пламени В представлены на рис. 3.

2. Все исследованные пламена характеризуются участком, на котором происходит интенсивное развитие внутренней поверхности углеродных частиц. Так, в пламени В на участке 100—140 мм от устья горелки газификация углерода вообще протекает без изменения внешней геометрической поверхности частиц при резком возрастании их пористости (см. рис. 1). В верхней части пламени В₁ идет одновременное развитие как внешней, так и внутренней поверхности сажевых частиц (см. рис. 2). В то же время в пламенах ацетилен-азотных смесей, в зоне горения которых температура на 200—300° ниже, в процессе газификации частицы оставались гладкими [1].

Несомненно, что проникновение реакции в поры является показателем уменьшения скорости процесса гетерогенного взаимодействия. Причиной снижения скорости газификации может явиться повышенное парциальное давление водорода в продуктах горения исследованных пламен либо эффект падения скорости реакции в области высоких температур, аналогичный тому, который наблюдался для реакции углерода с кислородом [4, 5].

Снижение скорости газификации сказывается и на составе продуктов горения. Скорость переноса горючих компонентов во фронт пламени (а также их горение во фронте) становится значительно больше скорости образования окиси углерода и водорода, поэтому их концентрация резко снижается в направлении распространения пламени. Это приводит к тому, что, например, в пламени В на расстоянии 130 мм от устья горелки содержание горючих компонентов на поверхности сажевого конуса становится минимальным, и кислород начинает постепенно проникать внутрь светящейся зоны (см. рис. 3). Поскольку после проникновения кислорода горение происходит по всему сечению саже-газового потока и перенос двуокиси углерода осуществляется только в одном направлении — от центра к периферии, профиль CO_2 по оси пламени круче, чем у края светящейся зоны.

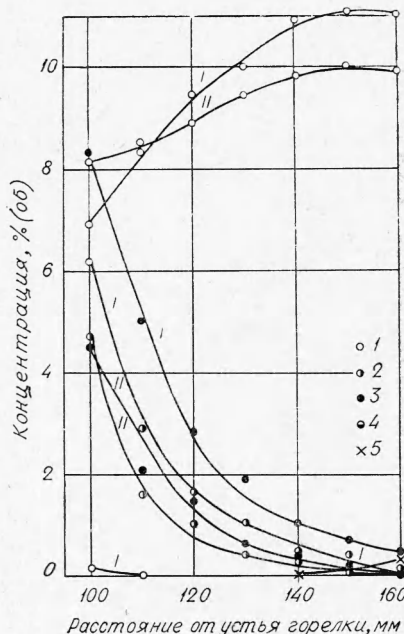


Рис. 3. Концентрационные профили продуктов горения в верхней части пламени В. I — по оси пламени; II — у края светящейся зоны. 1 — двуокись углерода; 2 — водород; 3 — окись углерода; 4 — ацетилен; 5 — кислород.

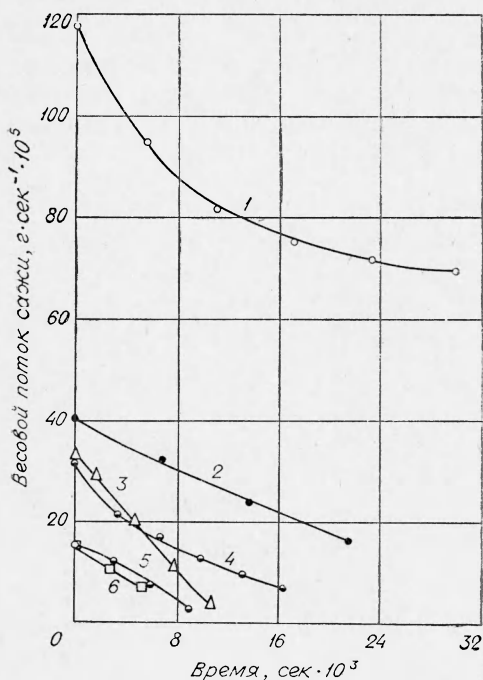
Интересно, что при горении в кислороде происходит параллельное увеличение суммарной и внешней геометрической поверхности углеродных частиц. Это хорошо иллюстрируется величинами коэффициентов шероховатости (табл. 2). Значение коэффициента шероховатости

Таблица 2

Расстояние от устья горелки, мм	Общая удельная поверхность частиц (БЭТ), (S_{Σ}) м ² /г	Внешняя геометрическая поверхность частиц [3], (S_i) м ² /г	Коэффициент шероховатости ($K_{ш} = S_{\Sigma}/S_i$)
Пламя В			
140	256	185	1,38
150	275	196	1,40
160	311	226	1,38
Пламя В₁			
140	312	168	1,86
150	334	194	1,73
Пламя В₂			
140	183	129	1,42
150	232	144	1,61
160	258	167	1,56
170	280	187	1,50
Пламя В₃			
130	176	125	1,41
140	202	152	1,34
150	218	176	1,24
160	233	190	1,23
180	255	221	1,15

остаётся постоянным либо несколько уменьшается с удалением от устья горелки. Таким образом, в кислороде при температурах 1800—2000° К, даже несмотря на значительную пористость, частицы обгорают исключительно по внешней поверхности. Наблюдавшееся иногда некоторое уменьшение коэффициента шероховатости объясняется по-видимому, разрушением частиц при уменьшении диаметра частиц.

Отсюда следует важный вывод о том, что при указанных температурах возможность реакционного акта на любом месте углеродной поверхности становится равновероятной (см. [6]).

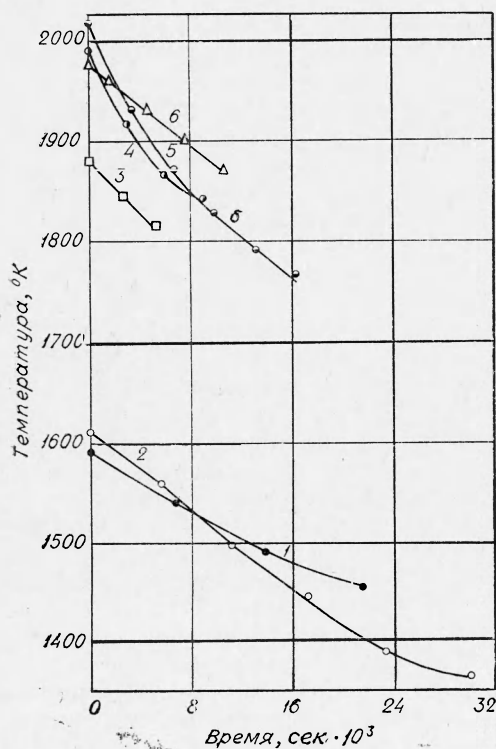


3. Количественное изучение процессов, протекающих в верхней части диффузионных пламен смесей ацетилен — водород и ацетилен — водяной пар, позволили получить интересные данные по кинетике химического взаимодействия углерода с кислородом, не искаженной диффузионным торможением.

Действительно, ламинарное диффузионное пламя представляет собой своеобразный высокотемпературный реактор, позволяющий наблюдать за изменением размеров частиц, температуры и парциального давления реагентов в промежутки времени порядка

Рис. 4. Весовой поток сажа — время. Пламя: 1 — К₂; 2 — К₁; 3 — В₂; 4 — В₃; 5 — В₁; 6 — В₁.

10^{-3} сек. Ввиду малого размера сажевых частиц они лишены диффузионного пограничного слоя, поэтому процесс не могут быть искажены влиянием внешней диффузии. В условиях проводимых экспериментов средний размер частиц равен $150\text{--}400\text{Å}$, что значительно



меньше длины свободного пробега молекул газа. Экспериментально установленный факт обгорания частиц в некоторых зонах только по их внешней поверхности свидетельствует о том, что скорость реакции не осложнена диффузией реагента в порах.

С целью получения кинетических данных в интервале температур $1400\text{--}1600^\circ\text{K}$ были использованы полученные ранее результаты исследования горения дисперсного углерода в «хвостах» коптящих пламен К₁ и К₂ [6]. Нижняя температурная граница здесь обусловлена развитием пористости, поскольку в расчет принимались лишь угары, приводящие к величинам коэффициента шероховатости, не превышающим 1,15.

Рис. 5. Температура — время. Пламя: 1 — К₁; 2 — К₂; 3 — В₁; 4 — В₁; 5 — В₂; 6 — В₂.

Скорости газификации при 1775—2000° К были получены по результатам исследования горения в пламенах В, В₁, В₂ и В₃. В расчет брались данные с момента установления процесса равномерного обгорания по внешней поверхности, который, кстати, соответствовал и установлению относительно равномерной концентрации кислорода по сечению саже-газового потока.

На основании экспериментальных данных с учетом линейных скоростей пламен были рассчитаны кривые: весовой поток сажи — время (рис. 4), удельная поверхность — время, парциальное давление кислорода — время, температура — время (рис. 5). Обработка экспериментальных данных сводилась к следующему. Путем графического дифференцирования кривых изменения угара и дисперсности сажи во времени были получены удельные скорости горения углерода ($г \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$), которые относились к соответствующим температурам и парциальным давлениям кислорода. Приняв первый порядок по кислороду, построили зависимость скорости реакции от температуры. Полученные результаты в координатах Аррениуса приведены на рис. 6. Удельные скорости горения, отнесенные к единице давления кислорода ($г \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1} \cdot атм^{-1}$), удовлетворительно легли на прямую в диапазоне 1400—1870° К. Энергия активации при этом составила 40000 кал/моль. При температурах выше 1870° К наблюдается отклонение констант скорости от зависимости Аррениуса с явной тенденцией к уменьшению энергии активации.

Данные, приведенные на рис. 6, доказывают отсутствие диффузионного торможения. Экспериментальные точки получены при измерениях в пламенах с различной дисперсностью частиц и различными линейными скоростями газа. Скорости горения, таким образом, не зависят ни от диаметра частиц, изменяющегося в три раза, ни от скорости саже-газового потока. Попытка рассчитать скорости горения по диффузионному потоку реагирующих молекул к поверхности шарообразных частиц приводит к величинам, на пять порядков превышающим экспериментально измеренные скорости горения углерода.

Поскольку энергия активации изменяется с увеличением температуры, более достоверная информация может быть получена при расчете энергии активации по доле активных соударений [7, 8]. С целью сопоставления на рис. 7 вместе с величинами энергий активаций, рассчитанных в исследованном нами диапазоне температур, нанесены результаты измерений [9—10] в низкотемпературной области. Энергия активации линейно уменьшается от 37500 кал/моль при 720° К до 22300 при 1775° К; выше 1800 это значение падает еще более резко, достигая при 2000° К 14500 кал/моль. Энергия активации окисления графитированных саж при низких температурах имеет более высокие значения вследствие их низкой реакционной способности.

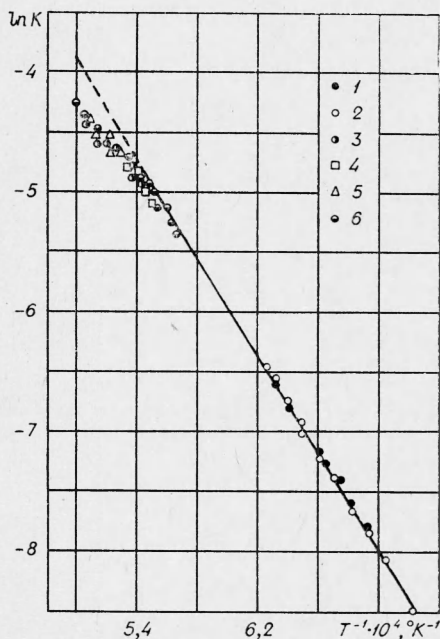
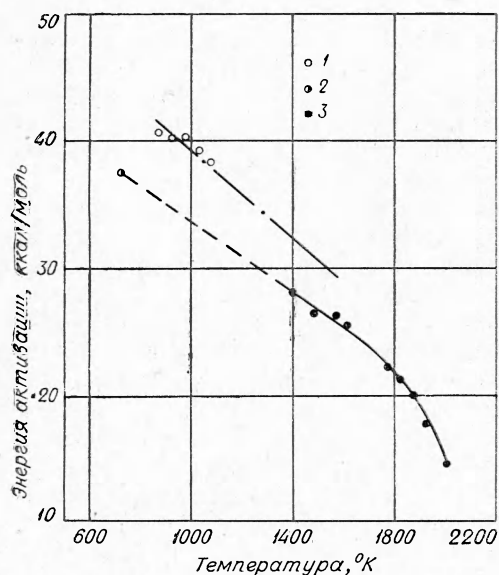


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции $C+O_2$ от температуры в координатах Аррениуса.
1 — К₁; 2 — К₂; 3 — В; 4 — В₁; 5 — В₂; 6 — В₃.



В литературе почти нет данных по скоростям горения углерода при атмосферном давлении и температуре выше 1400°K . Полученные нами константы скорости реакции хорошо совпадают с результатами [11] по кинетике горения канальной сажи в интервале температур $1400\text{--}1600^{\circ}\text{K}$, а также с результатами [5] по горению пирографита ГЕС-430 в высокоскоростном потоке воздуха (совпадение в диапазоне 1400--

Рис. 7. Зависимость энергии активации от температуры:

1 — данные И. Л. Марьясина, А. П. Теснера [10]; 2 — данные Т. Д. Снегиревой [9]; 3 — измерения авторов.

1900°K). Последнее обстоятельство показывает, что в области высоких температур активность углерода, скорее всего, не зависит от вида его поверхности. Это хорошо согласуется с наблюдаемым при высоких температурах равномерным обгоранием сажевых частиц.

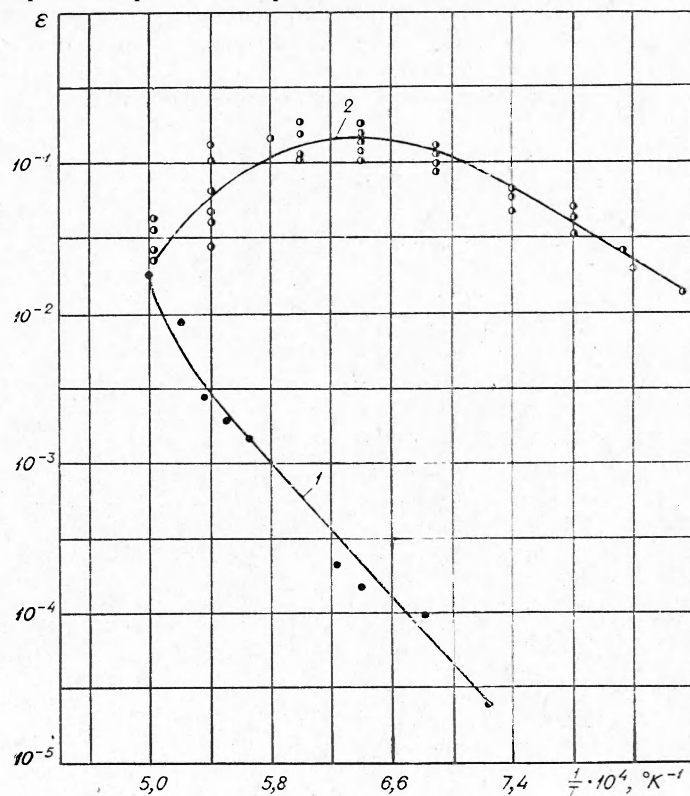


Рис. 8. Эффективность окисления (ϵ) в зависимости от обратной температуры.

1 — данные Рознера и Аллендорфа [4]; 2 — измерения авторов.

В этой связи отметим, что часто встречающийся в литературе (напр., [12]) механизм процесса высокотемпературного окисления углерода, основанный на предположении о наличии на поверхности двух типов активных мест, по-видимому, опровергается результатами данной работы — при высоких температурах поверхность становится энергетически однородной.

Рознер и Аллендорф [4] измеряли эффективность окисления графитовых нитей в вакууме и также наблюдали снижение энергии активации при повышении температуры. На рис. 8 рассчитанные на основании полученных скоростей горения эффективности соударений (ϵ) сопоставлены с результатами Рознера и Аллендорфа. Эффективность соударений является отношением числа активных соударений к числу общих ($\epsilon = z_E/z_0$).

И в том и другом случае эффективность соударений растет с температурой, однако при давлении $133,3 \text{ н/м}^2$ (1 мм рт. ст.) уже при 1600°К достигает максимума, снижаясь при дальнейшем повышении температуры. Интересно, что если при 1400°К эффективность окисления в вакууме более чем на 3 порядка выше эффективности окисления при атмосферном давлении, то при 2000°К они имеют один порядок.

Поступила в редакцию
29/VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Цыбулевский, П. А. Теснер. ФГВ, 1966, 2.
2. А. М. Цыбулевский. Газовая промышленность, 1966, 12.
3. П. А. Теснер, И. С. Рафалькес. Докл. АН СССР, 1951, 80, 3.
4. D. E. Rosner, H. D. Allendorf. AIAA J., 1965, 3, 8.
5. J. R. Walls, R. F. Strickland. Constable. Carbon, 1964, 1, 3.
6. А. М. Цыбулевский, П. А. Теснер. ФГВ, 1967, 1.
7. P. A. Tesner. Eighth Symposium (International) on combustion, 1962, 807.
8. П. А. Теснер. Газовая промышленность, 1960, 2.
9. Т. Д. Снегирева. Канд. дисс., ВНИИГАЗ, М., 1963.
10. И. Л. Марьясин, П. А. Теснер. Докл. АН СССР, 1965, 163, 6.
11. K. V. Lee, M. W. Thring, J. M. Beer. Combustion and Flame, 1962, 6, 3.
12. G. Blyholder, J. S. Binford, H. Eyring. J. Phys. chem., 1958, 62, 3.