

5. Бахир Л. П., Левашенко Г. И., Таманович В. В. Влияние химического состава металлизированных топлив на дисперсный состав, оптические характеристики частиц окислов и излучательную способность пламени // ФГВ.—1980.— 16, № 6.— С. 10.

г. Минск

Поступила в редакцию 5/IV 1991,
после доработки — 15/VI 1992

УДК 541.127 : 662.741

П. А. Теснер

СКОРОСТЬ РОСТА ЧАСТИЦ САЖИ

В работе сопоставлена найденная в ряде работ экспериментальная скорость роста частиц с расчетом по константам скорости роста пироуглерода в отсутствие сажеобразования.

Исследованию сажеобразования посвящено много работ и подробных обзоров [1, 2]. Однако процесс в целом изучен еще недостаточно. В последнее время опубликован ряд работ, где определена скорость роста частиц сажи при горении богатых смесей углеводородов в кислороде в условиях плоского пламени [3—7]. Эти работы имеют важное значение для понимания процесса сажеобразования в целом, так как основная масса частиц образуется за счет их роста.

В [8] приведены полученные уравнения констант скорости образования пироуглерода K при термическом разложении ряда углеводородов в условиях отсутствия сажеобразования. Предполагалось, что эти константы позволят рассчитать скорость роста сажевых частиц w . Однако в [9] показано, что в условиях сажеобразования величина w примерно на 2 порядка выше K . В [8] также обнаружен этот эффект, что объяснялось гибелью зародышей сажевых частиц на поверхности растущих частиц и возникновением на поверхности новых активных мест (зародышей роста).

В настоящей работе выполнен расчет для условий работ [5, 6], в которых содержатся подробные данные по скорости роста сажевых частиц и концентрации углеводородов в продуктах горения. Расчет значения w по константам первого порядка K проводился в предположении отсутствия торможения процесса водородом и аддитивности значения w для смеси углеводородов.

Для большей части углеводородов значения K взяты по данным [8], а для дпацетилена — по [10]

$$K = 4 \cdot 10^9 \exp(-62000/RT), \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па)}.$$

Результаты расчета приведены в табл. 1 и 2. Фракции углеводородов с атомными массами 100—158, 153—202, 203—300 заменены для расчетов углеводородами: нафталин, атрацен и перилен с атомными массами 128, 178, 252; для фенилацетилена, метилнафталина, бензоперилена, перилена, коронена и триацетилена в литературе нет сведений по скорости образования из них пироуглерода. Эти константы оценены при сопоставлении с константами для аналогичных углеводородов.

В работах [11, 12] показано, что введение заместителей в бензольное кольцо (CH_3 -, OH -, Cl -) приводит к росту K в 3—10 раз. Если принять для фенилацетилена и метилнафталина значения K на порядок выше, чем для бензола и нафталина, то для фенилацетилена K будет в 20 раз меньше, чем для бензола, а для метилнафталина в 4 раза меньше, чем для нафталина.

В ряду бензол, нафталин, антрацен при $T = 1880$ К отношение констант скоростей составляет 4,20—3,34. Если принять на этом основании,

Расчет скорости роста сажевых частиц

Углеводород	t , мс	T , К	p , кПа	K , см/(с·Па)	w , см/с	t , мс	T , К
Ацетилен	5	1880	1,22	$1,40 \cdot 10^{-10}$	$1,71 \cdot 10^{-7}$	10	1810
Диацетилен			$5,83 \cdot 10^{-2}$	$4,27 \cdot 10^{-11}$	$2,50 \cdot 10^{-9}$		
Бензол			$5,14 \cdot 10^{-3}$	$6,56 \cdot 10^{-10}$	$3,37 \cdot 10^{-9}$		
Нафталин			$7,23 \cdot 10^{-5}$	$2,74 \cdot 10^{-9}$	$1,98 \cdot 10^{-10}$		
Антрацен			$6,07 \cdot 10^{-6}$	$9,14 \cdot 10^{-9}$	$5,55 \cdot 10^{-11}$		
					$w_{\Sigma} = 1,79 \cdot 10^{-7}$		

Примечание. t — время; w_{Σ} — суммарная скорость роста.

что каждое следующее бензольное кольцо увеличивает K в 4 раза, то для бензоперилена и коронена константы будут в 4^5 , а для перилена в 4^4 выше, чем для бензола. Однако, учитывая малые парциальные давления этих углеводородов, значения w для них на порядок меньше, чем для бензола.

При $T = 1800$ К отношение значений K для ацетилена и диацетилена составляет 2,54. Если принять, что константа для триацетилена на порядок выше, чем для диацетилена, то скорость роста для этого углеводорода будет на 30 % меньше, чем для ацетилена. Расчеты скорости образования пироуглерода из перечисленных выше углеводородов с учетом их малых парциальных давлений показали, что их вкладом в общую скорость образования вполне можно пренебречь.

Анализ результатов, приведенных в табл. 1 и 2, показывает, что основная масса сажевых частиц (96—97 %) образуется за счет гетерогенного термического разложения ацетилена. Вклад в этот процесс молекул диацетилена и бензола составляет для каждого 1—3 %. Вклад более тяжелых углеводородов еще примерно на порядок меньше. Эти выводы совпадают с качественными выводами работы [6], авторы которой считают, что если скорость роста определяется термическим разложением углеводородов, найденных в продуктах горения, то это могут быть только углеводороды с числом атомов углерода не выше 10.

Полученные экспериментально расчеты скорости роста частиц и отношение этих величин F приведены в табл. 3. Анализ этих данных показывает, что экспериментальная скорость превышает расчетную на 2—2,5 порядка. Экспериментальные значения w , приведенные в табл. 3, позволяют найти энергию активации процесса роста E . В интервале времени 5—15 мс $E = 320$ и 300 кДж/моль соответственно по данным работ [5, 6].

Несмотря на невысокую точность расчета скорости роста сажевых частиц по константам скорости образования пироуглерода (в связи со значительной экстраполяцией констант и качественной оценкой значений недостающих констант), основные результаты расчета не вызывают

Расчет скорости роста сажевых частиц

Углеводород	t , мс	T , К	p , кПа	K , см/(с·Па)	w , см/с	t , мс	T , К	p , кПа
Ацетилен	5	1800	1,00	$0,909 \cdot 10^{-10}$	$0,909 \cdot 10^{-7}$	10	1730	0,955
Диацетилен			$3,31 \cdot 10^{-2}$	$3,58 \cdot 10^{-11}$	$1,18 \cdot 10^{-9}$			$3,01 \cdot 10^{-2}$
Бензол			$8,52 \cdot 10^{-3}$	$3,40 \cdot 10^{-10}$	$2,90 \cdot 10^{-9}$			$5,82 \cdot 10^{-3}$
Нафталин			$3,92 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-9}$	$5,02 \cdot 10^{-10}$			$2,43 \cdot 10^{-4}$
Антрацен			$8,30 \cdot 10^{-5}$	$4,92 \cdot 10^{-9}$	$4,08 \cdot 10^{-10}$			$5,02 \cdot 10^{-5}$
					$w_{\Sigma} = 0,959 \cdot 10^{-7}$			

Таблица 1

из смеси углеводородов по данным работы [5]

p , кПа	K , см/(с·Па)	w , см/с	t , мс	T , К	p , кПа	K , см/(с·Па)	w , см/с
1,17	$0,96 \cdot 10^{-10}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	15	1730	1,12	$0,634 \cdot 10^{-10}$	$0,710 \cdot 10^{-7}$
$4,72 \cdot 10^{-2}$	$3,67 \cdot 10^{-11}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$			$3,95 \cdot 10^{-2}$	$3,05 \cdot 10^{-11}$	$1,20 \cdot 10^{-9}$
$4,57 \cdot 10^{-3}$	$3,71 \cdot 10^{-10}$	$1,70 \cdot 10^{-9}$			$4,92 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-10}$	$0,920 \cdot 10^{-9}$
$4,06 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-9}$	$6,45 \cdot 10^{-11}$			$6,67 \cdot 10^{-5}$	$0,820 \cdot 10^{-9}$	$5,46 \cdot 10^{-11}$
$4,17 \cdot 10^{-6}$	$5,33 \cdot 10^{-9}$	$2,22 \cdot 10^{-11}$			$6,39 \cdot 10^{-6}$	$2,77 \cdot 10^{-9}$	$1,77 \cdot 10^{-11}$
		$w_{\Sigma} = 1,15 \cdot 10^{-7}$					

сомнений. Наблюдается значительное превышение экспериментально найденной и полученной расчетом начальной скорости роста частиц сажи. Найденная величина F хорошо совпадает с результатами работы [8] и найденными в работе [13] при расчете экспериментальных данных работы [7].

Выполненные выше расчеты относятся к горению пропана. Однако в [6] показано, что рост частиц и для ацетилена идет в основном из молекул ацетилена. Аналогичный вывод можно сделать и по данным работы [7] в случае горения этилена. Основным углеводородом, содержащимся в продуктах горения этилена, также является ацетилен.

Ускорение роста частиц за счет гибели зародышей на поверхности и высокая энергия активации начальной скорости роста частиц подтверждают представление о том, что зародышами частиц служат радикалы [14].

Уменьшение F со снижением температуры объясняется снижением скорости образования зародышей и радикалов. Можно предполагать, что при увеличении времени пребывания $F \rightarrow 1$, а w и E будут соответствовать константе скорости роста пироуглерода из ацетилена.

Расчет по данным работы [5] для времени реакции 15—40 мс дает $E = 114$ кДж/моль, что близко к соответствующему значению для ацетилена. Конечно, точность оценки этой величины невысока в связи с малой скоростью роста при времени > 20 мс.

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. При горении богатых смесей ацетилена, этилена и пропана с кислородом на плоской горелке рост частиц сажи идет в основном при гетерогенном разложении ацетилена. Вклад ацетилена и бензола составляет несколько процентов, а многоядерных ароматических углеводородов на порядок меньше.

2. Скорость роста сажевых частиц на 2—2,5 порядка выше скорости роста, определенной расчетом по константам скорости роста пироуглерода

Таблица 2

из смеси углеводородов по данным работы [6]

K , см/(с·Па)	w , см/с	t , мс	T , К	p , кПа	K , см/(с·Па)	w , см/с
$6,26 \cdot 10^{-11}$	$5,98 \cdot 10^{-8}$	15	1670	0,895	$4,43 \cdot 10^{-11}$	$3,96 \cdot 10^{-8}$
$3,03 \cdot 10^{-11}$	$0,912 \cdot 10^{-9}$			$2,66 \cdot 10^{-2}$	$2,60 \cdot 10^{-11}$	$6,92 \cdot 10^{-10}$
$1,83 \cdot 10^{-10}$	$1,07 \cdot 10^{-9}$			$3,95 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-10}$	$4,04 \cdot 10^{-10}$
$7,03 \cdot 10^{-10}$	$1,71 \cdot 10^{-10}$			$1,87 \cdot 10^{-4}$	$4,04 \cdot 10^{-10}$	$7,55 \cdot 10^{-11}$
$2,73 \cdot 10^{-9}$	$1,37 \cdot 10^{-10}$			$3,85 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-9}$	$6,08 \cdot 10^{-11}$
				$w_{\Sigma} = 0,618 \cdot 10^{-7}$		

Таблица 3

Работа	t , см	T , К	$w_o \cdot 10^5$, см/с	$w_p \cdot 10^7$, см/с	F	E , кДж/моль
[5]	5	1880	2,25	1,79	126	320
	10	1810	1,20	1,15	104	
	15	1730	0,43	0,73	59	
[6]	5	1800	2,90	0,96	302	300
	10	1730	1,10	0,618	178	
	15	1670	0,55	0,406	136	

Примечание. w_o , w_p — экспериментальная и расчетная скорости роста; $F = w_o/w_p$; E — энергия активации.

сажевых частиц, имеющих радикальную природу. Гибель зародышей на поверхности частиц приводит к наблюдаемому ускорению роста.

в отсутствие сажеобразования. С понижением температуры это отношение уменьшается. Начальная энергия активации роста сажевых частиц составляет 300—320 кДж/моль, что примерно в 2 раза выше энергии активации роста пироуглерода из ацетилен-а (138 кДж/моль).

3. Высокая энергия активации начальной скорости роста сажевых частиц объясняется участием в процессе зародышей

ЛИТЕРАТУРА

- Haynes B. S., Wagner H. Gg. Soot Formation // Progr. Energy Combust. Sci.—1981.—7.—P. 229.
- Lahaye J., Prado G. Mechanisms of carbon black formation // Chem. phys. of carbon/Ed. P. L. Walker, P. A. Throver.—N. Y.: Marcel Dekker, 1978.
- Wagner H. Gg. Mass growth of soot // Soot in combust. system/Ed. Lahaye J. and Prado G.—N. Y.: Plenum Press, 1983.—P. 171.
- Baumgärtner L., Hesse D., Jander H. et al. Rate of soot growth in atmospheric premixed laminar flames // 20th Symp. (Int.) on Combust. The Combust. Inst., 1984.—P. 959.
- Bockhorn H., Fetting F., Wannemacher G. et al. Optical studies of soot particle growth in hydrocarbon oxygen flames // 19th Symp. (Int.) on Combustion. The Combust. Inst., 1982.—P. 1413.
- Bockhorn H., Fetting F., Heddrich A. et al. Surface growth of soot in flat flames // 7. Harris S. J., Weiner A. M. Some constraints on soot particle inception in premixed 20th Symp. (Int.) on Combust. The Combust. Inst., 1984.—P. 979.
- Теснер П. А. Кинетика образования пироуглерода // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ.—М.: ВИНТИ, 1987.—Т. 16.
- Арефьева Э. Ф., Теснер П. А. Скорость роста сажевых частиц // Вторая Всесоюз. конф. по технологическому горению.—Черноголовка, 1977.
- Теснер П. А., Шенин О. Г. Кинетика образования пироуглерода из ацетилена, винилацетилена и диацетилена // Кинетика и катализ.—1987.—28, № 3.—С. 747.
- Денисевич Е. В., Теснер П. А. Кинетика гетерогенного термического разложения толуола и ксилола // Нефтехимия.—1980.—20, № 3.—С. 390.
- Жеденева О. Б., Рафалькес И. С., Теснер П. А. Кинетика образования пироуглерода из фенола и хлорбензола // Химия твердого топлива.—1985.—№ 5.—С. 118.
- Теснер П. А. Чем объясняется падение скорости образования частиц сажи // ФГВ.—1989.—25, № 6.—С. 135.
- Теснер П. А. Зародыши сажевых частиц — радикалы // Там же.—1992.—28, № 3.

г. Москва

Поступила в редакцию 24/1 1992

УДК 536.46

В. Н. Пушкин, Г. С. Сухов, Л. П. Ярин

ТЕПЛОВЫЙ РЕЖИМ ДВУХФАЗНОГО ГАЗОКАПЕЛЬНОГО РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

Исследован тепловой режим газокapельного реактора идеального смешения. Процессы в реакторе рассмотрены на основе модели, учитывающей полидисперсность структуры рабочей смеси. Основное внимание уделено выявлению роли масштаба гетерогенности в развитии процессов в реакторе, работающем как в адиабатических условиях, так и в режиме теплообмена с внешней средой.

© В. Н. Пушкин, Г. С. Сухов, Л. П. Ярин, 1993.