

смеси на искривленных и (или) ускоренно движущихся участках фронта пламени.

В заключение авторы выражают благодарность Г. М. Махвиладзе за участие в обсуждении результатов работы.

Поступила в редакцию 4/III 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Burgoyne, L. Cohen. Proc. Roy. Soc., 1954, A 225, 375.
2. К. К. Ионушас, Н. М. Проничева, О. М. Тодес и др. ФГВ, 1979, 15, 5, 53.
3. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1944, 14, 6, 240.
4. J. H. Burgoyne. Proc. (2-nd) Symp. Chem. Process Hazards Special. Reference to Plant Design. Manchester. P. 1, 1963.
5. Р. И. Нигматулин. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
6. G. H. Markstein. J. Aeron. Sci., 1951, 18, 3, 199.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА САЖИ ИЗ ПЛАМЕНИ МЕТАНА

П. А. Теснер, Е. Я. Гаврилов, М. Г. Осипова, И. С. Рафалькес
(Москва)

Образование сажи при горении и термическом разложении углеводородов — процесс сложный и мало исследованный. Литература, посвященная этому вопросу, содержится в обзорах [1—3]. Настоящая работа проведена с целью получить дополнительную информацию о процессе образования сажи при горении метана путем исследования изотопного состава углерода.

Изотопный состав углерода принято выражать [4] в виде значений $\delta^{13}\text{C}$, показывающих отклонение отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ исследуемого образца от международного стандарта в процентах или в частях на тысячу — ‰.

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{^{13}\text{C}_1/^{12}\text{C}_1}{^{13}\text{C}_0/^{12}\text{C}_0} - 1 \right] 1000\text{‰},$$

где индекс 1 относится к исследуемому образцу, а 0 — к стандарту. Величина $^{13}\text{C}_0/^{12}\text{C}_0$ для международного стандарта PDB составляет 0,0112372. Отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}$ показывают, что образец по сравнению со стандартом обогащен изотопом ^{12}C .

Соединения с различным изотопным составом одного и того же элемента несколько различаются по физическим и химическим свойствам, поэтому в ряде процессов (диффузия, кристаллизация, растворение и пр.), а также при химических реакциях происходит некоторое разделение изотопов. Поскольку молекулы с легкими изотопами, как правило, при химических реакциях реагируют с большими скоростями, чем молекулы с тяжелыми изотопами, это вызывает так называемый кинетический изотопный эффект, который при малой степени превращения обуславливает обогащение продукта легким изотопом [5]. Изотопный кинетический эффект при гетерогенном термическом разложении метана с образованием пироуглерода исследовался в работах [6, 7]. При этом обнаружено, что пироуглерод по сравнению с углеродом метана облегчается. Для метана $\delta^{13}\text{C} = -46\text{‰}$, а для пироуглерода, образовавшегося на саже, $\delta^{13}\text{C} = -55 \div -66\text{‰}$.

Методика

Методика исследования заключалась в получении сажи из метана в диффузионном факеле [1, 8] и при сжигании смеси метан — кислород на плоской горелке [9]. Сажу отбирали при помощи холодной осадительной поверхности, которую вводили в пламя на разном расстоянии от

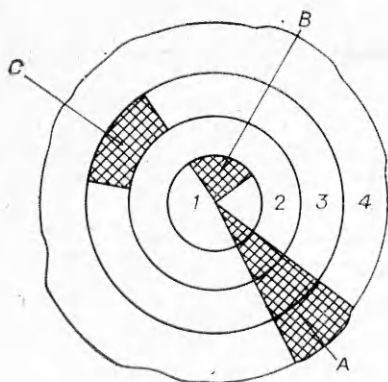


Рис. 1. Схема расположения зон и отбора средних проб сажи с осадительной поверхности.

1—4 — номера зон.

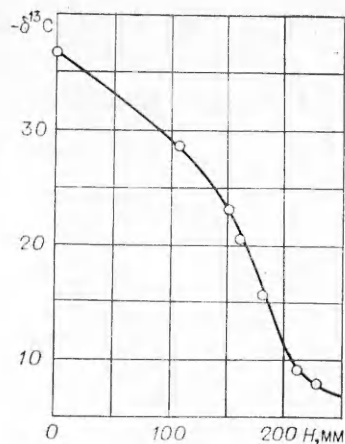


Рис. 2. Средний изотопный состав углерода сажи в зависимости от высоты пламени.

устья горелки. Диффузионное пламя высотой 265 мм получали на горелке диаметром 3 мм при расходе метана 1,1 л/мин. Плоская горелка имела диаметр 50 мм. Пламя получали на смеси метан — кислород с расходом компонентов соответственно 3,7 и 2,2 л/мин. Применявшийся для работы метан имел в качестве примесей лишь несколько долей процента азота.

Изотопные исследования выполняли на масс-спектрометре MAT-250 фирмы «Варпан». Образцы сажи и пробы метана для изотопного анализа углерода окисляли до двуоксида углерода на вакуумной циркуляционной установке [4].

В ходе работы обнаружено, что изотопный состав углерода сажи, образующейся в диффузионном факеле, зависит как от высоты расположения осадительной поверхности от устья горелки, так и от места расположения сажи на осадительной поверхности. Поэтому принята следующая методика отбора проб для изотопного анализа. «Пятно» сажи на осадительной поверхности делили концентрическими окружностями на зоны, которые нумеровались от центра к периферии (рис. 1). Для получения средней пробы для всего «пятна» и первой зоны сажи снимали с площади сектора (A и B, см. рис. 1), в остальных зонах — с площади, ограниченной двумя окружностями и двумя радиусами (C, см. рис. 1). Площадь, с которой снимали пробу сажи, подбирали так, чтобы масса сажи составляла $2,5 \pm 0,5$ мг. Эту пробу сжигали целиком, что исключало необходимость ее перемешивания и, учитывая симметричность «пятна» сажи на осадительной поверхности, автоматически обеспечивало отбор средней пробы всего «пятна» или данной зоны.

Результаты измерений

Результаты, полученные для диффузионного факела и плоской горелки, приведены на рис. 2 и в таблице.

Приведенная на рис. 2 кривая показывает, что сажа, отобранная на разной высоте диффузионного факела, обнаруживает значительное обогащение углерода изотопом ^{13}C по сравнению с исходным метаном. Средняя проба на высоте $H = 105$ мм $\delta^{13}C = -28,7\%$, а на высоте 218 мм $\delta^{13}C = -8,0\%$. При расположении осадительной поверхности на высоте 180 мм, чем ближе к оси факела, тем больше обогащен углерод сажи тяжелым изотопом. Для внутреннего слоя $\delta^{13}C = -5,4\%$, а для наружного — $-21,3\%$. На высоте 105 мм углерод внутреннего слоя сажи по сравнению с наружным обогащен легким изотопом. Для внутреннего слоя $\delta^{13}C = -30\%$, а для наружного — $-26,1\%$.

Изотопный состав углерода сажи в разных зонах осадительной поверхности ($\delta^{13}\text{C}$, ‰)

Схема опыта	H, мм	Средняя проба	Зоны (см. рис. 1)			
			1	2	3	4
Диффузионное пламя *	180	-15,7	-5,4	-10,8	-18,5	-21,3
	105	-28,7	-30,0	-26,1	—	—
Пламя плоской горелки **	40	—	—	-37,7	-37,1	-36,7
	50	-37,4	—	-37,9	-37,5	-36,9

* $\delta^{13}\text{C}$ метана составляет $-36,9\text{‰}$.

** $\delta^{13}\text{C}$ метана $-33,1\text{‰}$.

Результаты для пламени высокой горелки оказались существенно отличными от найденных для диффузионного пламени. Во-первых, практически нет различия в изотопном составе углерода сажи, полученной на различных уровнях осадительной поверхности. Так, на высоте 40 и 50 мм значения $\delta^{13}\text{C}$ различаются максимум на $0,40\text{‰}$. Во-вторых, по радиусу факела величина $\delta^{13}\text{C}$ также изменяется в весьма узких пределах по сравнению с подобными образцами, взятыми для диффузионного факела. В-третьих, для всех образцов сажи наблюдается изотопное облегчение углерода по сравнению с исходным метаном на $3,6-4,8\text{‰}$.

Исследования изотопного состава промышленных образцов канальной сажи (технического углерода) показали следующее. Стандартный канальный технический углерод КГ 100, получаемый на щелевых горелках с высотой до осадительной поверхности 65 мм, характеризуется $\delta^{13}\text{C} = -32,7\text{‰}$. Для техуглерода КГО 250, получаемого на цилиндрических горелках [10] с высотой до осадительной поверхности 133 мм, $\delta^{13}\text{C} = -17,4\text{‰}$. Изотопный состав углерода метана природного газа $\delta^{13}\text{C} = -41,2 \div -42,4\text{‰}$. Таким образом, для промышленных образцов канальной сажи так же, как для лабораторного диффузионного факела, наблюдается значительное обогащение углерода сажи тяжелым изотопом.

Обсуждение

Первое, что надо отметить, это значительное изменение изотопного состава углерода сажи, осаждающейся на разной высоте диффузионного факела. Чем больше H, тем изотопно тяжелее углерод сажи. Для наибольшей исследованной высоты 218 мм $\delta^{13}\text{C} = -8,0\text{‰}$, тогда как углерод исходного метана имеет $\delta^{13}\text{C} = -36,9\text{‰}$.

Эти результаты объяснены следующим образом. Повышение содержания изотопа ^{13}C углерода сажи с высотой, на которой осаждается сажа в диффузионном факеле, связано не с изотопным эффектом химического процесса образования сажи, а с изменением изотопного состава углерода метана, из которого образуется сажа. В свою очередь, дифференциация в изотопном составе углерода метана связана с процессом радиальной диффузии метана в пламени.

Обогащение смеси тяжелым компонентом за счет диффузии может быть выражено уравнением [11]

$$N/N_0 = (V_0/V)^{\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}},$$

где N_0 — доля тяжелого компонента в исходной смеси; N — доля тяжелого компонента в остатке; V_0 — первоначальный объем смеси; V — объем смеси после уменьшения объема за счет диффузии; M_1 , M_2 — молекулярная масса соответственно тяжелого и легкого компонентов.

Для метана $(M_2 - M_1)/(M_2 + M_1) = 3,03$ и для относительного уменьшения объема V_0/V от 0,9 до 0,1 $N/N_0 = 1,003 \div 1,07$. Отсюда можно

предположить, что наблюдаемое повышение степени обогащения углерода метана тяжелым изотопом с высотой объясняется увеличением степени отбора объемов метана, обогащенного легким изотопом. Этот вопрос дополнительно обсуждается ниже.

Таким образом, наблюдаемый значительный эффект обогащения углерода сажи изотопом ^{13}C определяется не механизмом образования сажи, а распределением изотопно-разнородных молекул метана в процессе диффузии в ламинарном диффузионном факеле. Убедительным доказательством правильности такого объяснения являются результаты, полученные на плоской горелке, в пламени которой отсутствует радиальная диффузия. Углерод сажи, образующейся в пламени плоской горелки, обогащен не тяжелым, как в диффузионном факеле, а легким изотопом и практически не обнаруживает изменения изотопного состава с высотой факела. Облегчение углерода при образовании сажи из метана в пламени плоской горелки есть следствие преимущественного участия в процессе молекул метана, содержащих ^{12}C , т. е. следствием изотопного кинетического эффекта процесса сажеобразования.

Учитывая ничтожную массу зародышей сажевых частиц, можно заключить, что наблюдаемый кинетический изотопный эффект относится к росту сажевых частиц. Таким образом, этот процесс близок к исследованному в работе [7] росту слоя пироуглерода на поверхности сажевых частиц при термическом разложении метана. При этом процессе также наблюдалось обогащение пироуглерода изотопом ^{12}C по сравнению с углеродом исходного метана. В работе [7] облегчение составило 10—20%, а в данных опытах — 4—5%, что можно объяснить скоростью роста сажевых частиц, которая была на два-три порядка выше, чем в [7].

Большой интерес для понимания сажеобразования в диффузионном факеле представляет также обнаруженное для диффузионного факела значительное различие изотопного состава углерода сажи в зависимости от ее положения на осадительной поверхности. На высоте факела 180 мм, которая соответствует максимальному выходу сажи, с приближением к оси факела растет обогащение углерода сажи тяжелым изотопом. На высоте 105 мм наблюдается обратная картина. Сажа, расположенная ближе к оси факела, обогащена легким изотопом углерода. Следует отметить, что различие в дисперсности и других физико-химических свойствах сажи, оседающей в различных точках осадительной поверхности, отмечено в [8], но не нашло полного объяснения.

При анализе наблюдаемого эффекта надо иметь в виду, что оседающая на осадительной поверхности сажа представляет собой совокупность сажевых частиц, образовавшихся по всей высоте факела от устья горелки до осадительной поверхности. При этом сажевые частички благодаря своей относительно большой массе не участвуют в радиальной диффузии и, по-видимому, перемещаясь вверх, достигают осадительной поверхности, не перемешиваясь с сажевыми частицами, образовавшимися в других слоях газа. Диффузия горючего внутри факела и продуктов горения снаружи осуществляется через слой, заполненный сажевыми частицами, который из-за сплошного спектра излучения твердого углерода хорошо очерчен в пламени. Температура и толщина светящегося слоя растут по высоте факела [8, 12] за счет вовлечения в сажеобразование новых слоев газа. Наблюдаемое на высоте 180 мм обогащение слоев сажи по направлению к оси факела тяжелым изотопом приводит к выводу, что вовлечение по высоте факела новых слоев газа происходит изнутри факела. Только в этом случае оседающие на осадительной поверхности внутренние слои сажи будут обогащены тяжелым изотопом углерода, так как в этих слоях сажа начинает образовываться на большей высоте факела, как это схематически изображено на рис. 3.

Тогда наблюдаемое для $H = 105$ мм облегчение изотопного состава углерода сажи, расположенной ближе к оси, надо объяснить тем, что образование новых сажевых частиц в нижней части факела происходит не на внутренней, а на паружной стороне зоны сажеобразования. Такая

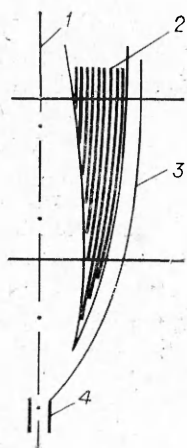


Рис. 3. Схема зоны сажеобразования диффузионного факела.
1 — ось факела; 2 — зона сажеобразования; 3 — фронт горения; 4 — горелка.

«инверсия» легко объясняется тем, что, как показано в работе [12], наличие углеводородов (в основном ацетилена) снаружи зоны сажеобразования наблюдается только до $H = 100$ мм. На большей высоте все углеводороды разлагаются в зоне сажеобразования, и расширение этой зоны за счет образования новых частиц на ее наружной стороне невозможно и происходит только внутри этой зоны (см. рис. 3).

Найденный изотопный кинетический эффект роста сажевых частиц и зависимость изотопного состава углерода сажи от ее расположения на осадительной поверхности заставляют критически отнестись к зависимости, изображенной на рис. 2. Понятно, что наблюдаемое экспериментально изменение изотопного состава углерода сажи с высотой факела определяется суммарным влиянием диффузионного разделения изотопов метана и изотопного кинетического эффекта химического процесса роста сажевых частиц. Но поскольку изотопный кинетический эффект, вызывающий облегчение углерода сажи, составляет только 10% от эффекта диффузионного разделения молекул метана, при анализе зависимости эффекта изотопного разделения от высоты факела его можно не учитывать.

Кривая на рис. 2 построена по данным для средней пробы, а сейчас понятно, что средняя проба не может отражать влияние высоты факела в чистом виде. По данным таблицы сажа, оседающая на высоте 180 мм, вблизи оси факела обогащена тяжелым изотопом, так как имеет $\delta^{13}\text{C} = -5,0\%$, тогда как среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ для сажи, отобранной на высоте 180 мм, составляет только $-15,7\%$.

Выше $H = 180$ мм сажа в факеле не образуется [8], и изменение $\delta^{13}\text{C}$ с высотой (см. рис. 2) можно объяснить выгоранием внешних (относительно менее обогащенных изотопом ^{13}C слоев сажи) за счет диффундирующего снаружи кислорода [13]. Поэтому наибольшее достигнутое в опытах обогащение метана тяжелым изотопом надо оценить как $36,9 - 5,0 = 32\%$, что соответствует относительному уменьшению объема $V_0/V = 0,35$. По-видимому, в диффузионном факеле можно наблюдать и еще большее обогащение углерода сажи тяжелым изотопом. Для этого, в частности, следует отбирать сажу еще ближе к оси факела.

Результаты, полученные для промышленных образцов канальных саж, хорошо объясняются закономерностью, обнаруженной для диффузионного лабораторного факела.

Выводы

1. Показано, что сажа, извлекаемая осадительной поверхностью из диффузионного факела метана, обогащена тяжелым изотопом углерода тем больше, чем выше находится эта поверхность. Это обогащение объясняется большей скоростью диффузии молекул метана, содержащих легкий изотоп углерода, что приводит к обогащению метана тяжелым изотопом.

2. Сажа, образующаяся из метана в пламени плоской горелки, обогащена легким изотопом углерода, что объяснено изотопным кинетическим эффектом процесса роста сажевых частиц.

3. Сажа, оседающая на поверхности на высоте ее максимального выхода в диффузионном факеле метана, обогащена тяжелым изотопом углерода тем больше, чем ближе она расположена к оси факела.

4. Зона сажеобразования диффузионного ламинарного факела расширяется снизу вверх за счет вовлечения в процесс сажеобразования

новых слоев газа. В нижней части факела это расширение происходит за счет наружных, а в зоне основного сажеобразования за счет внутренних слоев газа.

Поступила в редакцию 28/II 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Теснер. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972.
2. П. А. Теснер. ФГВ, 1979. 15, 2, 3.
3. H. G. Wagner, 17-th Symp. (Intern.) Combust. Combust. Inst., Pittsburgh, 1978.
4. Э. М. Галимов. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968.
5. С. З. Рогинский. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
6. Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977.
7. Д. В. Федосеев, Э. М. Галимов, В. П. Варнин и др. Докл. АН СССР, 1971, 201, 1149.
8. Е. Я. Робинвич, П. А. Теснер.— В кн.: Транспорт и переработка природного газа. Тр. ВНИИГАЗа. Вып. 1 (9). М., 1957.
9. П. А. Теснер, В. Г. Кнорре, Т. Д. Снегирева.— В кн.: Кинетика химических реакций. Черногловка, 1980.
10. И. С. Рафалькес, Е. Я. Робинвич, П. А. Теснер.— В кн.: Переработка природного газа. Тр. ВНИИГАЗа. Вып. 3 (11). М., 1958.
11. А. И. Бродский. Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
12. М. М. Полякова, П. А. Теснер.— В кн.: Переработка природного газа. Тр. ВНИИГАЗа. Вып. 6 (14). М., 1959.
13. А. М. Цыбулевский, П. А. Теснер. ФГВ, 1966, 2, 2, 61.

К ТЕОРИИ СТАДИЙНОГО ГОРЕНИЯ С ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

Е. А. Некрасов, А. М. Тимохин
(Томск)

В развитие работы [1] исследованы стационарные режимы горения при протекании последовательной реакции



первого порядка с эндотермической стадией, в роли которой могут выступать элементарные реакции $A_1 \rightarrow A_2$ или $A_2 \rightarrow A_3$. Рассмотрено также влияние эндотермичности в близких к (1) случаях независимых и обратимых реакций.

Постановка задачи. Анализ особых точек. Численный алгоритм. Уравнения стационарного фронта в обозначениях [1] с использованием первого интеграла уравнения теплопроводности имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta}{d\xi} &= \Theta - \Theta_K + (-1)^i \frac{1-q}{\gamma_R} a_1 + (-1)^{i+1} \frac{q}{\gamma_R} a_2, \\ \frac{da_1}{d\xi} &= -a_1 \varphi_1 / \omega^2, \\ \frac{da_2}{d\xi} &= (a_1 \varphi_1 - a_2 K \varphi_2) / \omega^2, \\ \xi = -\infty: \Theta &= \Theta_0, \quad a_1 = 1, \quad a_2 = 0, \\ \xi = \infty: \Theta &= \Theta_K, \quad a_1 = 0, \quad a_2 = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

$$q = |Q_2/Q_1|, \quad K = k_2(T_K)/k_1(T_K) = k_0 \exp \frac{2\sigma_1 - 1}{\beta},$$

$$k_0 = k_{10}/k_{20}, \quad \omega = u/\sqrt{ak_1(T_K)}, \quad \sigma_i = E_i/(E_1 + E_2),$$