

**ГАЗИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА
В ДИФфуЗИОННЫХ ПЛАМЕНАХ УГЛЕВОДОРОДОВ.
I. ПЛАМЕНА АЦЕТИЛЕН-АЗОТНЫХ СМЕСЕЙ**

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

Газификация углерода в пламенах имеет большое значение для ряда промышленных процессов, но исследована она недостаточно. Опубликованные по этой проблеме работы носят качественный характер и по-разному объясняют процессы, приводящие к исчезновению углерода в пламенах.

Комерфорд [1] и Кларк с сотрудниками [2, 3] на основании косвенных измерений, проведенных в ламинарных диффузионных пламенах, пришли к выводу, что сгорание сажевых частиц происходит после сгорания газа в результате проникновения кислорода из окружающей среды. Гейдон и Вольфгард [4], напротив, считают, что углерод газифицируется продуктами горения.

В настоящей работе предпринята попытка количественного изучения газификации углерода в диффузионных пламенах.

1. Закономерности процесса газификации углерода в диффузионном пламени изучались по изменению весового потока и дисперсности сажи в верхней части ламинарных пламен ацетилен-азотных смесей, свободно горящих в неограниченном объеме воздуха.

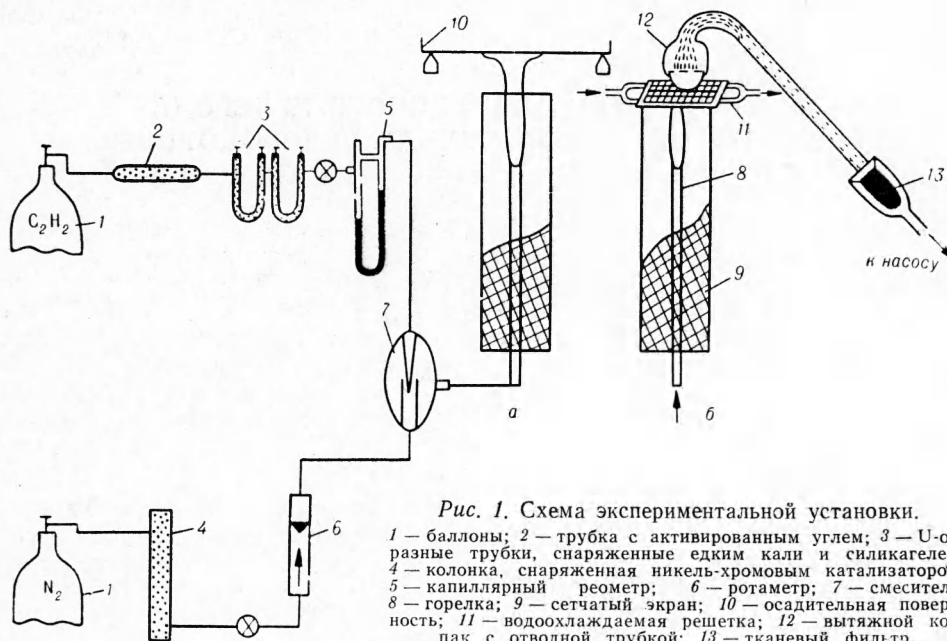
Горелка (фарфоровая трубка внутренним диаметром 3 мм и длиной 250 мм) была снабжена специальным устройством, предназначенным для ее вертикального перемещения (рис. 1). Пламя стабилизировалось при помощи экрана из медной сетки с 1000 отверстиями на 1 см². Прекращение горения и отбор проб сажи из пламени осуществлялись двумя способами [5, 6]. При первом способе (рис. 1, а) сажа собиралась на осадительной поверхности, в качестве которой был использован швеллер из нержавеющей стали размерами 3×200×450 мм, установленный на опоре горизонтально в 20 мм над экраном. Вторым способом заключался в гашении пламени водоохлаждаемой капиллярной решеткой с последующим улавливанием сажи мешочным фильтром (рис. 1, б).

Продолжительность опытов составляла от 3 до 5 мин. Вся отобранная за опыт сажа собиралась, высушивалась и взвешивалась. Дисперсность сажи определялась кинетическим методом [7]. Удельная поверхность ряда образцов, отобранных из исследованных пламен, была определена также методом БЭТ по адсорбции паров бензола. Кроме того, дисперсность трех образцов сажи измерена электронно-микроскопическим методом.

Температура в зоне горения измерялась четырьмя термопарами ПР30-ПР6 с диаметрами термоэлектродов: 0,4; 0,3; 0,15 и 0,09 мм.

Истинная температура определялась путем экстраполяции к нулевому диаметру.

Газовые пробы отбирались медным водоохлаждаемым пробоотборником с внутренним диаметром заборной трубки, равным 0,4 мм, и кварцевым с входным отверстием 0,3 мм. Специальное устройство, снабжен-



ное микрометрическим винтом, позволяло перемещать пробоотборник по поперечному сечению пламени с точностью до 0,01 мм. Анализ продуктов горения производили на хроматографе ХТ-2МУ и аппарате ВТИ-2.

Исследовались пламена следующих смесей.

А — 20% C_2H_2 , 80% N_2 (расходы: ацетилен — 0,4, азот — 1,6 л/мин). Высота пламени 185, диаметр 9 мм (рис. 2).

А₁ — 14% C_2H_2 , 86% N_2 (расходы: ацетилен — 0,350, азот — 2,1 л/мин). Высота пламени 175, диаметр 11 мм.

Б — 13,3% C_2H_2 , 6,7% C_6H_6 , 80% N_2 (расходы: ацетилен — 0,350, бензол — 0,180, азот — 2,1 л/мин). Высота пламени 235, диаметр 11,5 мм.

Максимальная температура в верхней части пламени А составляла 2043° К, пламени А₁ — 1943° К, пламени Б — 1836° К.

Все эти пламена имеют вид ярко светящегося конуса, окруженного тонкой голубой зоной горящих газов (рис. 2). В нижней части по оси пламени расположена темная зона неразложившегося топлива.

Результаты измерения весового потока и дисперсности сажи в пламени А на различных расстояниях от устья горелки представлены на рис. 3. Точки, по которым построены средние кривые, представляют значения не менее четырех определений. Максимальные отклонения между параллельными измерениями не превышали 5%.

Кривые рис. 3 показывают, что при осаждении сажи на металлическую поверхность, по-видимому, происходит некоторое дополнительное обгорание сажевых частиц, но практически неизменная форма кривых

свидетельствует о том, что оно не оказывает существенного влияния на характер изучаемого процесса.

В табл. 1 сопоставлены результаты измерения удельной поверхности кинетическим методом, методом БЭТ и электронно-микроскопическим методом.

Кривые распределения (рис. 4) рассчитаны по электронно-микро-

Таблица 1

Расстояние от устья горелки, мм	Удельная поверхность, м ² /г		
	кинетический метод	метод БЭТ	электронно-микроскопический метод

Пламя А

110	133	127	119
120	148	149	—
130	177	176	159
150	221,5	237	236

 Пламя А₁

130	261	224
140	295	274

Пламя В

140	135	132
150	143	146,5
170	174	172,7
190	202	214

Таблица 2

Расстояние от устья горелки, мм (внутри светящейся зоны)	Содержание* О ₂ , % (об.)	Расстояние от устья горелки, мм (снаружи светящейся зоны)	Содержание* О ₂ , % (об.)
--	--------------------------------------	---	--------------------------------------

Пламя А

120	Не обн.	120	0,36
130	"	130	0,41
150	"	150	0,75
160	0,09	160	1,28

 Пламя А₁

140	Не обн.	140	0,29
150	"	150	0,38

* Анализ на кислород производили на хроматографе с использованием аргона в качестве газа-носителя [8].

скопическим снимкам образцов сажи с целью выяснения изменений распределения частиц при удалении от устья горелки.

Максимум кривых 2 и 3 (средние диаметры соответственно 202 и 136 Å) сдвинуты по отношению к максимуму кривой 1 (средний диаметр 277 Å) в сторону частиц меньших размеров, а ход кривых 2 и 3 с достаточной для электронно-микроскопического метода точностью повторяет ход кривой 1. Некоторое отличие левой ветви кривой 3 объясняется, по видимому, тем, что соответствующие частицы лежат в области, приближающейся к разрешающей способности электронного микроскопа (13 Å), что в значительной степени снижает точность их подсчета.

Концентрационные профили СО₂, СО и Н₂ в верхней части пламени даны на рис. 5.

Для выяснения роли кислорода в газификации углерода, генерируемого диффузионным пламенем, были отобраны пробы газа на расстоянии 0,1 мм по обе стороны от края светящейся зоны. Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что кислород проникает в сажевую зону лишь в самой верхушке пламени.

2. Кривые изменения весового потока сажи (см. рис. 3) имеют ярко выраженный максимум. Часть кривых, показанная штрихами, относится к тому участку пламени, где происходит образование и рост частиц [5, 6]. После прохождения через максимум кривая выпрямляется (показано сплошной линией). Этот участок пламени характеризуется процессом газификации сажи.

Линейный характер уменьшения весового потока, а также значительное возрастание дисперсности с увеличением расстояния от устья

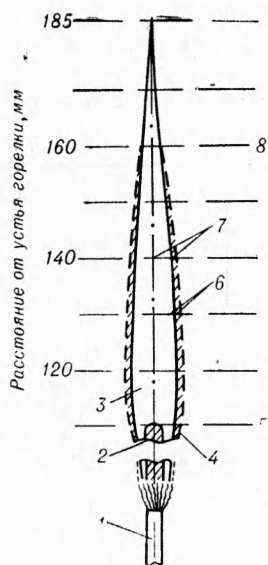


Рис. 2. Схема пламени А.

1 — горелка; 2 — темная зона; 3 — светящаяся зона; 4 — голубая зона; 5 — начало газификации углерода; 6 — точки отбора проб на кислород; 7 — точки отбора проб продуктов горения; 8 — начало проникновения кислорода внутрь светящейся зоны.

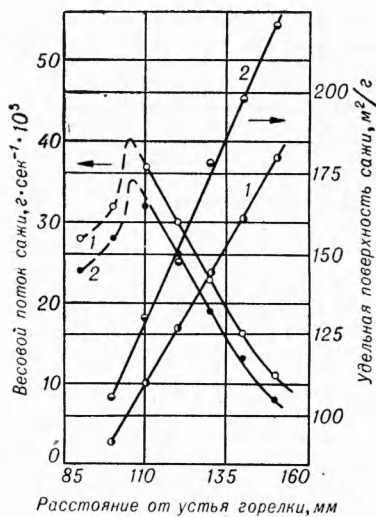


Рис. 3. Весовой поток и дисперсность сажи в пламени А.

1 — весовой поток и дисперсность сажи, отобранной при помощи водоохлаждаемой решетки; 2 — весовой поток и дисперсность сажи, отобранной при помощи осадительной поверхности.

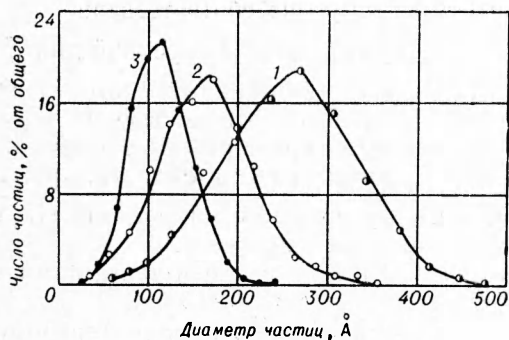


Рис. 4. Кривые распределения частиц по размерам (пламя А).

Расстояние от устья горелки: 1 — 110 мм; 2 — 130 мм; 3 — 150 мм.

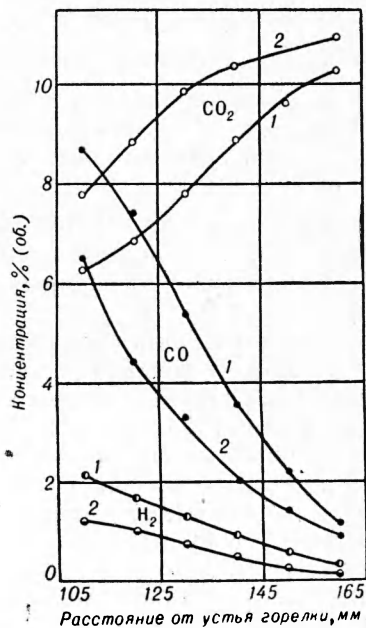


Рис. 5. Концентрационные профили продуктов горения в верхней части пламени А.

1 — по оси пламени; 2 — у края светящейся зоны.

горелки показывает, что при этом не происходит значительного изменения числа частиц. Из постоянства числа частиц сферической формы на основании простых геометрических соотношений можно вывести следующую формулу:

$$\frac{d_1}{d_2} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

где d_1 , d_2 — начальный и конечный диаметры частиц; m_1 , m_2 — начальный и конечный весовые потоки сажи.

Из тех же геометрических соображений, обычно выводят формулу для расчета удельной поверхности в момент выгорания [9]

$$S = S_0 \frac{1}{(1-u)^{\frac{1}{3}}}, \quad (2)$$

где S — удельная поверхность в момент выгорания; S_0 — начальная удельная поверхность; u — величина обгара.

Результаты расчетов по формулам (1), (2) приведены в табл. 3, откуда видно вполне удовлетворительное соблюдение соотношения (1)

Таблица 3

Расстояние от устья горелки, мм	Весовой поток сажи, г·сек ⁻¹ ·10 ⁵	Удельная поверхность, м ² /г		Диаметр частиц, Å	$\frac{d_1}{d_2}$	$\left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{\frac{1}{3}}$
		экспериментальная величина	по формуле (2)			
<i>Пламя А</i>						
110	32	133		240	1,10	1,08
120	26	148	142	217	1,18	1,11
130	19	177	172	182	1,12	1,14
140	13	198	198	162	1,13	1,16
150	8	221,5	227	143	1,08	1,17
160	5	243	262	132		
<i>Пламя А₁</i>						
130	6,6	261		124		
140	5,0	295	292	110	1,11	1,10
<i>Пламя Б</i>						
100	43	135		255	1,13	1,06
150	36	143	144	226	1,12	1,07
160	29	157	158	203	1,10	1,10
170	21	174	172	185		

и хорошее согласование между измеренными и рассчитанными величинами удельных поверхностей для всех исследованных пламен. Последнее обстоятельство, а также результаты электронно-микроскопических измерений позволяют считать установленным равномерное уменьшение диаметра сажевых частиц без видимого изменения их числа в процессе газификации в верхней части ламинарного диффузионного пламени.

Этот факт может быть объяснен только постоянством концентрации реагирующего газа по сечению саже-газового потока. Реагентами, которые отвечают этому требованию, являются двуокись углерода и водяной пар.

Приведенные результаты эксперимента не подтверждают схему, которой придерживаются некоторые исследователи [1—3], по которой следует, что число частиц должно бы уменьшаться за счет сгорания в диффундирующем из окружающего воздуха во фронт кислороде, в то время как дисперсность углерода в центре пламени должна бы оставаться неизменной.

На основании исследований Каржавиной [10] можно заключить, что для поддержания горения во фронте пламени А на расстояниях до 150 мм вполне достаточно одного лишь содержания СО (см. рис. 5). Выше 150 мм концентрация СО и H_2 падает настолько, что фронт горения не образуется, и кислород начинает проникать внутрь сажевой зоны (см. табл. 2). При этом, как видно из табл. 3, происходит уменьшение числа частиц. Следует отметить, что к моменту проникновения кислорода в сажевую зону во всех исследованных пламенах основная часть углерода (около 90% от первоначально образовавшегося) уже подверглась газификации.

Следовательно, основную роль в процессе исчезновения сажи в верхней части диффузионных пламен исследованного типа играют реакции углерода с двуокисью углерода и водяным паром. Возрастание же по оси пламени концентрации CO_2 и снижение концентраций СО и H_2 (см. рис. 5) объясняется уменьшением с удалением от устья горелки расстояния диффузии газов, диффундирующих из внешнего конуса в центр и от центра к периферии соответственно. Косвенно эффект газификации характеризуется сближением кривых, показывающих содержание компонентов по оси и у края сажевой зоны в направлении распространения пламени.

На основании проведенных исследований картину исчезновения углерода в диффузионном пламени можно описать следующим образом.

В результате пиролиза топлива образуется дисперсный углерод и водород. Углерод не вступает непосредственно в реакцию с кислородом. Водород и образующаяся при горении топлива окись углерода диффундируют в кислородную зону, где сгорают. Продукты их горения (двуокись углерода и водяной пар) вследствие диффузии частично возвращаются в пламя, где вступают в реакцию с углеродом. Продукты газификации СО и H_2 вновь диффундируют в зону горения и т. д. до тех пор, пока концентрация горючих компонентов не снизится настолько, что они не смогут поддерживать горение во фронте. Кислород начинает проникать внутрь сажевой зоны и реагировать с раскаленными сажевыми частицами. Описанная схема должна быть достоверна и для богатых пламен бунзеновского типа, поскольку их верхняя часть представляет собой вариант диффузионной модели.

К интересному выводу приводит сопоставление в табл. 1 величин удельных поверхностей, полученных по кинетическому методу и методу БЭТ. Известно, что кинетический метод дает величину удельной поверхности, соответствующую внешней геометрической поверхности частиц [11], тогда как величина удельной поверхности, определяемая по адсорбционным измерениям, учитывает также и пористость частиц. Совпадение между собой результатов измерений указывает на то, что процесс газификации дисперсного углерода в диффузионном пламени происходит без развития внутренней поверхности. Это можно объяснить только относительно высокой температурой (1840—2040° К), так как известно, что окисление при более низких температурах приводит к появлению пористости.

*Поступила в редакцию
6/XI 1965*

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. M. Comerford*. Fuel, 1956, **35**, 3.
2. *T. P. Clark*. Jnd. Ehg. Chem., 1953, **45**, 12.
3. *R. L. Schalla, T. P. Clark, G. E. Mc. Donald*. NASA Report, 1954, № 1186.
4. *А. Г. Гейдон, X. Г. Вольфгард*. Пламя. Его структура, излучение и температура, Металлургиздат, 1959.
5. *Е. Я. Робинович, П. А. Теснер*. Тр. ВНИИГАЗ, Гостоптехиздат, 1957, вып. 1 (9).
6. *Е. Я. Робинович*. Тр. ВНИИГАЗ, Гостоптехиздат, 1961, вып. 12 (20).
7. *П. А. Теснер, И. С. Рафалькес*. Докл. АН СССР, 1951, **80**, 3.
8. *S. A. Greene*. Anal. Chem., 1959, **45**, 3.
9. *Л. Н. Хитрин*. Физика горения и взрыва. М., изд. МГУ, 1957.
10. *Н. А. Каржавина*. ЖФХ, 1945, **19**, 10—11.
11. *П. А. Теснер, И. С. Рафалькес*. Тр. ВНИИГАЗ, Гостоптехиздат, 1951.