

найлены энергия активации и предэкспоненциальный множитель газо-фазной реакции окисления магния в кислороде.

В заключение авторы выражают свою искреннюю благодарность Е. Н. Кондратьеву и С. А. Киро за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флорко А. В., Золотко А. Н., Каминская Н. В. и др. Спектральные исследования горения частиц магния // ФГВ.— 1982.— 18, № 1.— С. 17.
2. Головки В. В., Козицкий С. В., Флорко А. В. Электрическое поле горячей одиночной частицы магния // ФГВ.— 1985.— 21, № 4.— С. 27.
3. Флорко А. В., Головки В. В., Скогарев В. Г. Коэффициенты эффективности рассеяния и поглощения частиц MgO при температурах горения // ФГВ.— 1989.— 25, № 3.— С. 28.
4. Флорко А. В., Козицкий С. В., Писаренко А. Н. и др. Исследование горения одиночных частиц магния при пониженных давлениях // ФГВ.— 1986.— 22, № 2.— С. 35.
5. Бржустовский Т., Гласман И. // Гетерогенное горение.— М.: Мир, 1971.
6. Цвиккер Г. // Методы исследования плазмы.— М.: Мир, 1971.
7. Фриш С. Э. // Спектроскопия газоразрядной плазмы.— Л.: Наука, 1970.
8. Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е. и др. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул.— М.: Наука, 1980.
9. Каширеников О. Е., Кузнецов В. А., Манелис Г. Б. // ЖФХ.— 1975.— 49.— С. 888.
10. Cassel H., Liebman L. Combustion of magnesium particles. II Ignition temperatures and thermal conductivities of ambient atmospheres // Comb. Flame.— 1963.— 7, N 1.— P. 79—81.

г. Одесса

Поступила в редакцию 16/II 1990,
после доработки — 8/VI 1990

УДК 661.666.1.4

З. А. Мансуров, В. К. Тулеугаев, В. Т. Попов,
Ю. М. Королев, А. А. Меркулов

САЖЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГОРЕНИИ МЕТАНА

Исследованы процессы сажеобразования при низкотемпературном горении богатых метанокислородных смесей в струевых условиях. Полученные сажи были проанализированы гравиметрически, рентгеноструктурным и ЭПР-спектроскопическими методами. Определены элементный состав сажи, конверсия метана в сажу, а также фазовый состав по результатам рентгенофазового анализа. По данным фазового анализа было показано, что конечный продукт представляет собой смесь трех фаз с характерными положениями пиков 002.

Сажеобразование — важный и постоянно изучаемый аспект горения [1—3]. Несмотря на многочисленные исследования в широкой области параметров все еще мало сведений о сажеобразовании при низкотемпературном горении углеводородов при температурах $T = 900—1200$ К. Слабо изучено также влияние предварительного подогрева горючей смеси, хотя, по-видимому, оно может быть одним из параметров управления полноты сгорания и свойств образующейся сажи. В связи с указанным представляют интерес исследование сажеобразования при низкотемпературном горении метана ($T \approx 1200$ К), определение физико-химических характеристик сажи, а также выявление определяющих параметров процесса.

Обычно сажа образуется при $T = 1600 \div 1800$ К [1, 2]. Снижению этой температуры способствует предварительный подогрев горючей смеси, поэтому процесс удобно исследовать в двухсекционном раздельно обогреваемом реакторе [4, 5].

Для изучения сажеобразования в пламени богатой метанокислородной смеси использована методика стабилизации пламени в двухсекцион-

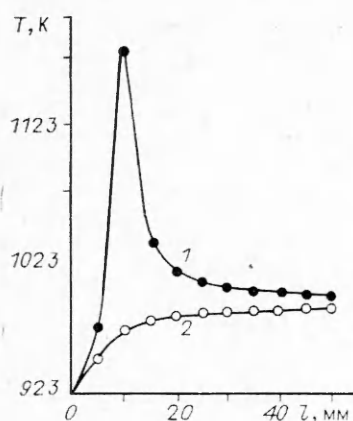


Рис. 1. Температурный профиль метано-кислородной смеси, $\tau = 7$ с (1 — пламя; 2 — инерт).

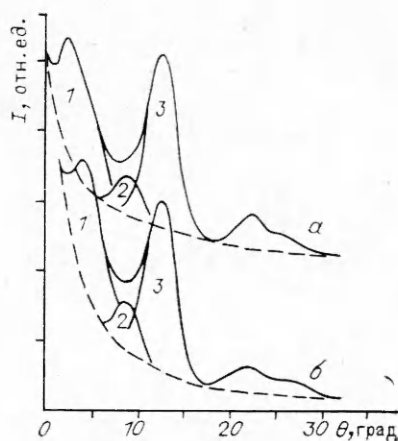


Рис. 2. Дифрактограммы метановой сажи (а), полученной при $T_1 = 723$ К, $T_2 = 973$ К и $\tau = 7$ с и антрацита (б) (Донбасс) (1—3 — О-, Б- и Г-фазы).

ном отдельно обогреваемом реакторе [4—6]. В первой секции смесь метана с кислородом подогревалась, а во второй воспламенялась и стабилизировалось пламя, которое изолировано от предпламенной зоны благодаря тому, что скорость потока в узкой перемычке, соединяющей первую и вторую секции, во много раз больше скорости пламени, стабилизированной во второй секции.

Образовавшаяся сажегазовая смесь через выхлопную трубу поступает в сажесборник, изготовленный из углеродной ткани, позволяющей отделить сажу от газообразных продуктов. Для предотвращения конденсации воды сажесборник подогревался до 423 К.

Эксперименты проведены при атмосферном давлении и изменении температуры первой секции T_1 от 723 до 873 К, а во второй $T_2 = 973 \div 1223$ К. Время контакта $\tau = 2,5 \div 10,2$ с, соотношение компонентов $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ изменялось от 1,5:1 до 2:1. Для измерения T_2 использована хромель-алюмелевая термопара ($d = 50$ мм), помещенная в тонкий кварцевый чехол для предотвращения рекомбинации радикалов. Еще две термопары вводились снаружи реактора для определения температуры обеих секций. Показания термопар регистрировали потенциометры КСП-4 (класс точности 0,25). На рис. 1 показан температурный профиль метано-кислородной смеси при $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1,83 : 1$ и $T_1 = 773$ К, $T_2 = 973$ К, который имеет ярко выраженный максимум, достигающий 1173 К.

Полученные образцы сажи проанализированы гравиметрическим и рентгеноструктурными методами, а также с помощью ЭПР-спектроскопии. Гравиметрический анализ по методу Прегле образцов сажи, полученных при низкой температуре, показал содержание углерода, водорода и кислорода 90,06, 3,17 и 6,77 % соответственно. В сажах, полученных при высокой температуре, содержание углерода обычно составляет 96—99 %. Баланс по углероду рассчитывался из результатов хроматографического анализа и по массе полученной сажи. Общая конверсия метана — 93—95 %, а в твердый углеродный продукт (сажа) — до 25 %.

Внешняя поверхность по поверхностно-активным веществам равна $50 \text{ м}^2/\text{г}$, а адсорбционная поверхность (по адсорбции азота) — $53 \text{ м}^2/\text{г}$, и так как коэффициент шероховатости близок к единице, данную сажу можно отнести к гладкой.

В связи с тем что полученные образцы имели сложный фазовый состав, использовали рентгеновский количественный фазовый анализ по методике, примененный ранее для природных углеродсодержащих объектов, предложенный в [7, 8]. Анализ дифракционных спектров (ДРОН-1,5 с модифицированной коллимацией, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение) всех изученных саж представляет суперпозицию трех рентгеноаморфных фаз: кислород-

Т а б л и ц а 1

T_2 , К	τ , с	L_a , Å	L_c , Å	d_{002} , Å	Количество плоских решеток	Вид образца
973	7	54	15,5	3,64	4	Сажа
1003	7	50,7	22	3,62	6	
973	7	42,7	24,3	3,55	7	Пироуглерод

П р и м е ч а н и е. Состав смеси $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 - 2 : 1$; $T_1 = 723$ К.

Т а б л и ц а 2

Тип материала	T_2 , К	h , мм	P , мг	h/P , мм/мг
Сажа	963	158	2,13	74,178
	1193	430	9,0	47,77
Пироуглерод	963	115	2,42	47,52
	1193	11	10,13	1,067

содержащая О-фаза, характеризующаяся положением пиков 002 при $\theta_1 = 3,7^\circ$, богхеда или углеводородная Б-фаза с $\theta_2 = 9,4^\circ \div 10,0^\circ$ и графитовая кристаллическая Г-фаза с $\theta_3 = 12,0^\circ$. Сравнительный анализ показал, что дифракционные спектры изученных саж значительно отличаются от промышленных образцов технического углерода и прежде всего присутствием в них фаз О и Б. С другой стороны, состав и количественное соотношение рентгеновских фаз оказываются близкими природным угольным образованиям — антрацитам (рис. 2). Проведенный количественный анализ констатирует близкий состав всех изученных саж, при этом содержание О-фазы колеблется от 12 до 14 %, Б-фазы от 27 до 31 % и Г-фазы от 57 до 60 %. Коэффициент дифракции, характеризующий фазы, $M = 63 \div 75$ %.

Результаты рентгенографического анализа проб сажи приведены в табл. 1. Значения величин области когерентного рассеяния L_a , L_c и величин d_{002} , характеризующих структуру сажевого пакета, из которых составлена частица образца, рассчитаны из рентгенограммы (см. рис. 2). Здесь L_a — длина поперечника сажевого пакета, L_c — его высота и d_{002} — расстояние между двумя соседними слоями в сажевом пакете.

Полученная низкотемпературная сажа имеет большое количество летучих. При экстрагировании изученных саж обнаружено, что от 20 до 30 % вещества переходит в экстракт. Из данных хроматографического группового анализа следует, что экстракт содержит до 70 % полиароматических углеводородов, до 17 % смол, 10—11 % асфальтенов и 1—2 % парафиновых и нафтеновых углеводородов [9].

Полученные сажи изучены методом ЭПР. В табл. 2 приведены высоты пиков h и масса пробы P сажи и пироуглерода. Вакуумирование образцов слабо влияет на ширину сигналов ЭПР. Объем навесок для анализа одинаков для всех образцов. Отложения сажи на стенках верхней части второй секции реактора представляют собой пироуглерод (1—3 %), который обладает более упорядоченной структурой плоских решеток, чем сажа.

С повышением температуры второй секции реактора количество неспаренных электронов в саже резко падает. Так, при изменении T_2 от 1193 до 963 К концентрация неспаренных электронов уменьшается более чем в 1,5 раза. В случае пироуглерода число радикалов в тех же условиях падает почти в 45 раз. Как видно, с увеличением температуры

реактора на 230 К происходит образование более кристаллической структуры, сопровождаемое снижением концентрации дефектов, причем в случае пироуглерода это снижение более резкое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теснер П. А. Образование углерода из газовой фазы.— М.: Химия, 1972.
2. Bockhorn H., Fetting F. and Wenz H. W. Measurements of the soot concentration and soot particle size in propane-oxygen flames // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*— 1983.— 87.— P. 1067.
3. Calcote H. F. The role of ions in soot formation: Abstracts of the III Int. Seminar on flame structure.— Alma-Ata, 1989.
4. Гукасян П. С., Мантян А. А., Саадян В. А. Обнаружение высоких концентраций радикалов в зоне холодного пламени в реакции окисления пропана // *ФГВ.*— 1976.— 12, № 5.— С. 789.
5. Мансуров З. А., Тулеутаев Б. К., Попов В. Т. и др. Получение технического углерода при низкотемпературном окислении метана // *Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул».*— М.: Наука, 1987.— С. 128—129.
6. Мансуров З. А., Мироненко А. В., Турешева Г. О. и др. // Исследование окисления бутана в режиме стабилизированных пламен: Сб. Горение гетерогенных и газовых систем/Материалы VIII Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Черноголовка, 1986.
7. Королев Ю. М. Новые данные преобразования ископаемого органического вещества и степени его катагенеза, полученные рентгенографическими методами // *Органическое вещество в современных ископаемых осадках.*— М.: Наука, 1985.— С. 168—173.
8. Королев Ю. М. Рентгенографическое исследование механизма преобразования органических веществ в процессе литогенеза // *Геология нефти и газа.*— 1988.— № 3.— С. 37—41.
9. Мансуров З. А., Тулеутаев Б. К., Пестерев В. И. и др. Исследование полиароматических углеводородов — продуктов низкотемпературного горения метана // *Нефтехимия.*— 1989.— № 2.— С. 188—191.

г. Ама-Ата

Поступила в редакцию 2/VIII 1988,
после доработки — 24/V 1990

УДК 541.126

*Е. Л. Давидчук, В. И. Димитров, М. Л. Рафалович,
Ю. И. Тулунов, Н. А. Славинская*

КИНЕТИКА ГОРЕНИЯ БОРА В СУХОМ ВОЗДУХЕ

В квазигомогенной постановке проведена серия численных экспериментов по горению бора в сухом воздухе. Вариации численных параметров (предэкспоненциальные множители и энергии активации) позволяют выявить кинетическую схему, адекватно описывающую эксперименты по горению бора. Определены границы лимитирующих процессов стадии развитого горения. По кинетическим кривым идентифицированы времена индукции, воспламенения и полного горения. Обнаружено нарушение общепринятой схемы образования высших окислов через низшие.

Основная особенность горения бора в сухом воздухе состоит в существенно гомогенно-гетерогенном характере [1, 2]: к-фаза и гетерогенные процессы — ведущие во всей фазе воспламенения, что же касается процессов в газовой фазе, то их роль становится определяющей лишь на стадии развитого горения и состоит в обеспечении достаточных тепловых потоков к поверхности горящей частицы. Это обстоятельство, а также дефицит необходимых кинетических данных по значениям коэффициентов скоростей элементарных реакций не позволили реализовать систематическое численное моделирование горения В с целью установления как самой кинетической модели, так и получения логических объяснений основных особенностей горения, вытекающих из этой модели и коррелирующих с экспериментально наблюдаемой феноменологией.