

САЖЕОБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ (ОБЗОР)

З. А. Мансуров

Казахский национальный государственный университет им. Аль-Фараби, 480078 Алматы
danara@kazsu.kz

Проведен обзор работ, опубликованных в последние годы по сажеобразованию при горении углеводородов: феноменология, кинетика и механизм сажеобразования; рассмотрено влияние различных факторов на образование полициклических ароматических углеводородов, фуллеренов и сажи, а также низкотемпературное холоднопламенное сажеобразование, горение в электрическом поле и парамагнетизм частиц сажи с точки зрения экологии.

Ключевые слова: сажеобразование, ПЦАУ, фуллерены, горение, наноуглеродные трубки.

ВВЕДЕНИЕ

Сажеобразование — важный и постоянно изучаемый аспект горения, имеющий существенное практическое значение, связанное с получением технического углерода в качестве активного наполнителя резины и компонента печатных красок, а также с энергетическими проблемами промышленных установок, сжигающих углеводородное топливо, и с вопросами экологии [1–3].

Исследование образования и окисления сажи имеет особое значение по нескольким причинам. С одной стороны, сажа — промышленный продукт, который производится в мировом масштабе в количестве 10^7 т в год. Черная сажа (технический углерод) используется в качестве наполнителя для эластомеров (90 % технического углерода расходуется в этих целях, из них $2/3$ — в производстве шин) и, кроме того, широко применяется в копировальных аппаратах и лазерных принтерах. С другой стороны, сажа, как известно, один из главных загрязнителей окружающей среды. Например, дизельные двигатели (с прямым впрыском) $\approx 10 \div 20$ % введенного топлива вначале превращают в сажу. Для понимания сложных процессов сажеобразования нужны адекватные модели, для тестирования которых требуются измерения таких параметров, как концентрация частиц, их распределение по размерам, объемная доля сажи [3]. При этом важно, чтобы перечисленные величины измерялись *in situ* невозмущающими методами. Для указанных целей лучше всего подходят оптические, особенно лазерные, диагностические методы. Они не только являются

практически невозмущающими, но и обладают высокой пространственной и временной разрешающей способностью, что особенно полезно при исследовании образования и окисления сажи в турбулентных пламенах.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по процессам сажеобразования и предложены различные феноменологические модели [1–11]. И несмотря на это, все еще остается много неясностей в механизме сажеобразования. Даже, казалось бы, в простых случаях, например, гомотенного пиролиза углеводородов, нет полного понимания процесса, поскольку он связан с большим количеством быстропротекающих параллельных реакций, ведущих к образованию новой твердой фазы — частиц сажи (например, время конверсии метана, молекулярная масса которого 16 а.е.м., в частицы сажи, молекулярная масса которых превышает 10^6 а.е.м., составляет $10^{-4} \div 10^{-2}$ с).

Исследования сажеобразования проводились в различных условиях: пламенах (предварительно перемешанных и диффузионных), высокотемпературных реакторах, ударных трубах.

1. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ

По законам термодинамики в предварительно перемешанной топливно-воздушной системе при нормальной температуре пламени твердый углерод должен появиться при составе смеси (отношение атомов углерода к кислороду) $C/O \approx 1$ [5], что не всегда соблюдается. Образование сажи начинается, за исключением процесса детонации, при отношениях C/O , которые явно меньше 1 и зависят от вида топли-

Работа выполнена при поддержке фонда ДААД (ФРГ).

Таблица 1
Порог сажеобразования $(C/O)_{cr}$ для перемешанных пламен ($p = 1$ бар, $t = 293$ К) [5, 8]

Смесь	$(C/O)_{cr}$	
	Бунзеновская горелка	Плоское пламя
C_2H_6 — воздух	0.48	0.47
C_3H_8 — воздух	0.47	0.53*
C_3H_8 — O_2	—	0.67*
C_2H_4 — воздух	0.6	0.62
C_2H_4 — O_2	—	0.7
C_4H_8 — воздух	0.48	—
C_6H_6 — воздух	0.57	0.62*
Метилнафталин — воздух	0.42	—
C_2H_2 — воздух	—	0.83

Примечание. *Полиячеистые пламена.

ва. Некоторые типичные значения пороговых величин образования сажи $(C/O)_{cr}$ для почти адиабатически горящих пламен представлены в табл. 1 [5, 8]. Отметим, что большинство пламен бунзеновской горелки, за исключением C_2H_2 — воздух, выделяют сажу на вершине конуса. Различные значения $(C/O)_{cr}$ в горелках двух типов (табл. 1) обусловлены различием процессов образования полиацеистого пламени и различием температур.

Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что сажеобразование контролируется кинетикой и происходит в пламенах в условиях окисления. В послепламенных газах, смеси которых при отношении C/O немного ниже пороговых значений сажеобразования, наблюдаются те же несгоревшие углеводороды, что и в смесях с отношением $C/O > (C/O)_{cr}$. Следовательно, главные процессы сажеобразования в пламенах происходят в основной реакционной зоне, где конкурируют процессы окисления и образования достаточных концентраций вышних углеводородов.

Пороги сажеобразования зависят от температуры и давления, что иллюстрирует рис. 1 [12]. Форма кривых на этом рисунке, одинаковая для различных смесей и давлений, показывает, что существует не один, а два порога для отношения C/O при двух различных температурах. Минимум отношения $(C/O)_{cr}$ смещается с увеличением давления в направлении сте-

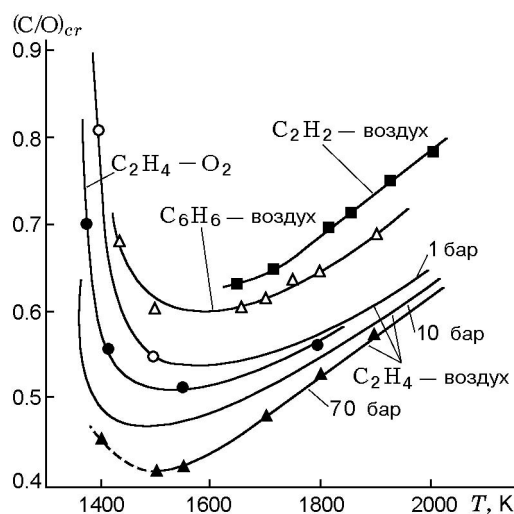


Рис. 1. Сажевый порог $(C/O)_{cr}$ в зависимости от температуры пламени для смесей C_2H_4 — воздух при различных давлениях и для смесей C_2H_4 — O_2 , C_2H_2 — воздух и C_6H_6 — воздух при $p = 1$ бар [12]

хиометрической смеси ($C/O = 0.33$ для смеси C_2H_4 — воздух).

В более низкотемпературной области наблюдается рост значений $(C/O)_{cr}$ с уменьшением температуры. Ниже температуры $1350 \div 1400$ К в сгоревшем газе присутствует вещество с высокой молекулярной массой, но при такой низкой температуре оно не может трансформироваться в сажу за время контакта $t < 0.1$ с. Для указанного вещества отношение H/C примерно равно единице, но его составляющие не идентифицированы. Необходимо заметить, что эта низкая «пороговая температура» подобна наблюдаемой на центральной линии ламинарных диффузионных пламен в начале появления сажи.

При движении от порога сажеобразования на рис. 1, где концентрация массы сажи около 10^{-9} г/см³, в направлении высоких значений C/O наблюдается сильный рост доли конечного объема сажи $f_{v\infty}$ относительно объема газа пламени. Зависимости на рис. 2 на качественном уровне показывают, как эффективно избыток углерода сверх соответствующих порогов сажеобразования конвертируется в сажу для различных топлив [12].

Наглядная информация о конверсии углеводородных топлив при горении в полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ) и сажу [11] представлена на рис. 3. Обычно

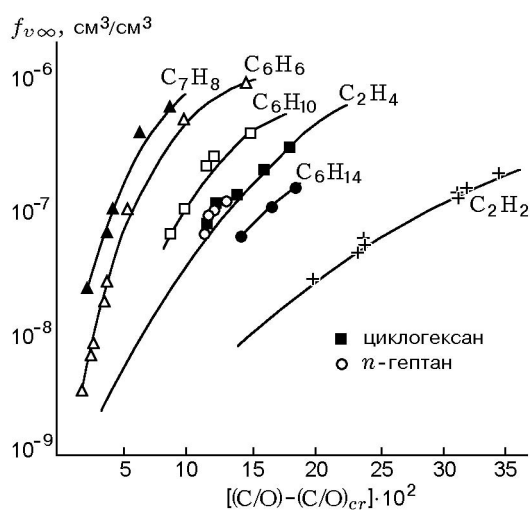


Рис. 2. Конечная объемная доля сажи в зависимости от избытка углерода для топливно-воздушных пламен, полученных на плоских горелках при нормальном давлении [12]

ПЦАУ образуются в условиях богатой смеси и могут обладать канцерогенными свойствами (как, например, бензпирен). В настоящее время принято считать, что они являются важными предвестниками (зародышами) образующихся частиц сажи с молекулярной массой $500 \div 2000$ а.е.м. Затем частицы растут за счет поверхностного роста в реакциях со многими молекулами ацетилена и коагуляции. Окисление частиц сажи имеет место, главным образом, в не перемешанных предварительно смесях после перемешивания последних с кислородсодержащим газом.

2. САЖЕОБРАЗОВАНИЕ В ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

Частицы сажи образуются в области между богатой топливом стороной реакционной зоны диффузионного пламени и струей горючего. Процесс сажеобразования можно рассматривать как переход с газовой фазы в твердую [5], в котором конверсия молекул углеводородного топлива, содержащих немного атомов углерода, в углеродистые частицы, содержащие несколько миллионов атомов углерода, является чрезвычайно сложным процессом. Самые мелкие частицы сначала образуются за счет коагуляции ПЦАУ. После этого концентрация сажи увеличивается за счет адсорбции ПЦАУ и особенно за счет реакций на поверхности частицы, ведущих к ее увеличению. Этот процесс

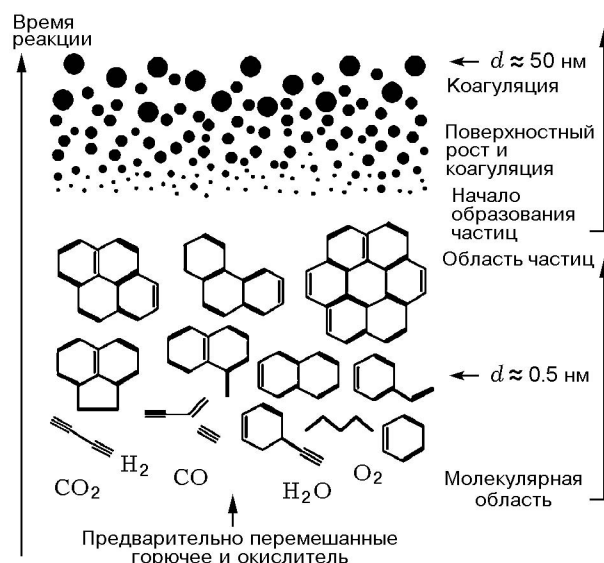


Рис. 3. Схематическое изображение процесса сажеобразования в гомогенных системах или в пламенах предварительно перемешанной смеси [11]

описывается механизмом отщепления водорода и присоединения углерода [13]. Первичные частицы коагулируют в большие агрегаты, которые необязательно обнаруживаются в выхлопных газах дизельного двигателя. Их обнаружение сильно зависит от времени превращения частиц в окислительной среде и температуры. Поэтому лишь несколько тысячных долей первоначально образующейся массы сажи не окисляются полностью и попадают в выхлопные газы дизельного двигателя.

Эмиссия сажи от дизельных двигателей составляет значительную часть аэрозоля в атмосфере даже при хороших условиях работы и зависит от параметров работы двигателя. Содержание сажи в аэрозолях в некоторых районах Германии достигает 20 %. Эмиссия сажи четырехцилиндрового дизельного двигателя объемом 2.4 л [5] показана на рис. 4. Видно, что при 2500 об/мин эмиссия относительно низка, но возрастает с повышением скорости.

На эмиссию сажи из дизельных двигателей оказывают влияние атомизация и конфигурация струи, способ подачи воздуха, степень турбулентности, давление, время инжекции и время задержки воспламенения [14].

Исследование частиц сажи, отобранных из выхлопного отверстия двигателей, показывает, что их распределение по размерам очень слабо зависит от режима работы и типа исполь-

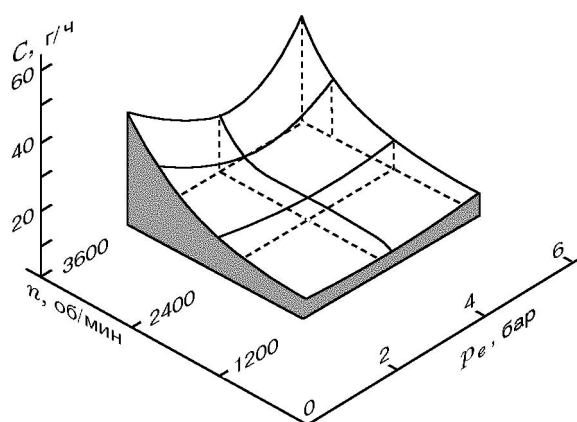


Рис. 4. Параметры эмиссии сажи для четырехцилиндрового дизельного двигателя объемом 2.4 л [5]

зуемых двигателей. Средний диаметр частиц около $200 \div 300 \text{ \AA}$. В образцах сажи из выхлопной системы или отобранных при низких температурах выхлопа обнаруживаются тяжелые углеводороды, сконденсированные в агломераты и превращенные в смолистые вещества, при этом отношение Н/С увеличивается до единицы.

Время инjection, как было указано выше, является весьма существенным фактором. Ранняя инjection [15] позволяет инjectировать больше топлива, испарить его и перемешать с воздухом до воспламенения. Высокая скорость инjection может также снизить сажеобразование. Повышение температуры подаваемого воздуха сокращает задержку воспламенения и, следовательно, промотирует сажеобразование [14]. Как отмечено в [1], реальные значения отношения С/О необходимо по возможности сохранять близкими к критическим, поскольку с ростом отношения С/О объемная доля сажи и размер частиц увеличиваются.

3. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС САЖЕОБРАЗОВАНИЯ

Влияние давления на сажеобразование можно интерпретировать как влияние возросшей плотности атомов углерода при повышенном давлении. Для проверки этого утверждения были проведены эксперименты по горению этилена в смеси с кислородом и другими окислителями ($p = 1 \text{ бар}$) [15]. Зона реакции в этих экспериментах пространственно разрешена. Плотность атомов углерода в частицах са-

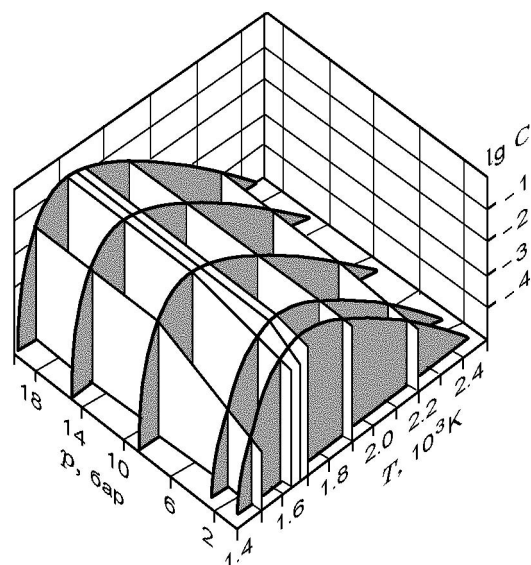


Рис. 5. Зависимость количества сажи (доли атомов С в частицах сажи) от давления и температуры [17]

жи в три раза превышала плотность в соответствующих воздушных пламенах. Коэффициенты коагуляции в этих пламенах были постоянными.

Наблюдения за коагуляцией в пламенах с высокой плотностью атомов углерода при нормальном давлении согласуются с результатами [8, 15, 16], полученными для пламен C_2H_4 — воздух, горящих при высоком давлении, и поддерживают вывод о влиянии повышенной плотности атомов углерода.

Объемная доля сажи увеличивается с ростом давления и отношения С/О, зависимость от температуры описывается колоколообразной кривой [17] (рис. 5). Последнее обусловлено двумя обстоятельствами. Для сажеобразования требуются радикалы-предшественники, поэтому процесс не идет при низких температурах. Кроме того, предшественники сажи пиролизуются и окисляются при повышенных температурах, так что процесс сажеобразования ограничен интервалом $T = 1000 \div 2000 \text{ К}$.

Зависимость плотности углерода от соотношения С/О для сажи, ПЦАУ и C_2H_2 при $p = 1, 10$ и 70 бар [18] приведена на рис. 6. Видно, что давление усиливает скорость образования ПЦАУ и сажи. Соотношение С/О влияет также и на объемную долю сажи: ее увеличение с ростом отношения С/О возможно и при высоком давлении.

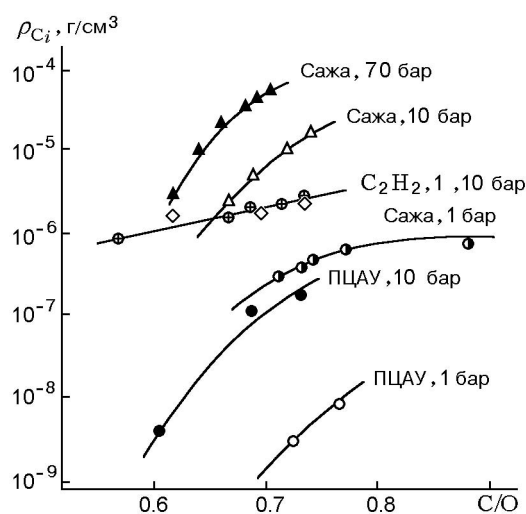


Рис. 6. Зависимость плотности углерода от соотношения C/O для ацетилена, ПЦАУ и сажи при различных давлениях [18]

Выше порога образования частиц плотность углерода сажи повышается. При больших значениях C/O увеличение плотности углерода замедляется. При $p = 10$ и 70 бар зависимость $\rho_C(C/O)$ сильнее, чем при $p = 1$ бар. Результаты, представленные на рис. 6, показывают, что увеличивающееся количество углеродного топлива конвертируется в сажу при возрастании давления.

Плотность углерода в ПЦАУ на два порядка ниже, чем у сажи, однако зависимости углеродной плотности сажи и ПЦАУ от соотношения C/O при различных давлениях очень похожи. На основании полученных данных можно составить следующее выражение:

$$\rho_C(\text{сажа, ПЦАУ}) \approx [(C/O) - (C/O)_{cr}]^{2.5 \div 3}$$

$$\text{при } T > 1700 \text{ К, } 1 \leq p \leq 10 \text{ бар.}$$

При давлении выше 10 бар основная доля углерода конвертируется в соединения CO и CO₂.

Наиболее поразительный результат — сильное уменьшение концентрации C₂H₂ при $p > 10$ бар. При $p = 70$ бар их концентрация ниже предела обнаружения.

4. ФУЛЛЕРЕНЫ И ИХ ОБРАЗОВАНИЕ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Как известно, в природе существует две аллотропные модификации углерода — твердый прозрачный алмаз и мягкий слоистый

графит. В 1968 г. А. М. Сладков с сотрудниками Института нефтехимического синтеза АН СССР синтезировали третью аллотропную модификацию углерода — карбин, белое вещество с плотностью, промежуточной между плотностями алмаза и графита.

Фуллерены C₆₀ и C₇₀ были идентифицированы в 1985 г. [19] и получены в макроскопических количествах в 1990 г., в обоих случаях — методом испарения графита в дуговом разряде. В 1988 и 1991 гг. ионы фуллеренов C₆₀ и C₇₀ были извлечены в значительных количествах из пламени и спектроскопически идентифицированы [20, 21]. В экспериментах [22] получено значительное количество C₆₀ и C₇₀ в предварительно перемешанных ламинарных пламенах бензолкислородных смесей при низких давлениях. Наибольшее содержание C₆₀ + C₇₀ составляет 20 % от полученной сажи. Наибольшая скорость образования C₆₀ + C₇₀ наблюдалась при $p = 69$ Торр, C/O = 0.989 и разбавлении 25 % гелия. В фуллеренах, образующихся в пламенах, отношение C₇₀/C₆₀ изменяется в диапазоне 0.26 ÷ 8.8, в то время как при испарении графита C₇₀/C₆₀ = 0.02 ÷ 0.18.

Фуллерены — полностью углеродный класс, полиэдральный, с закрытой оболочкой. Они были выделены как ионизированные частицы в богатых топливом, плоских, предварительно перемешанных ацетиленовых и бензолкислородных пламенах низкого давления методом молекулярно-пучкового отбора проб в сочетании с масс-спектрометрическим анализом [20].

Позднее путем экстракции растворителями сажи, полученной в предварительно перемешанных ламинарных бензоловых пламенах низкого давления, были идентифицированы макроскопические количества различных фуллеренов, не только таких, как C₆₀, C₇₀ [21, 23], но и более крупных — до C₁₁₆ [24].

Выход C₆₀ и C₇₀ составлял 20 % от массы сажи и 0.5 % от массы углерода исходного топлива [25]. Связь между фуллеренами и образованием сажи теоретически установлена в [26] после их открытия в экспериментах с лазерным испарением графита [19]. Реакции образования фуллеренов и сажи в дуговом разряде имеют много общего с реакциями в богатых топливом пламенах. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [27] в саже наряду с фуллеренами были обнаружены лукообразные фуллереновые наноструктуры.

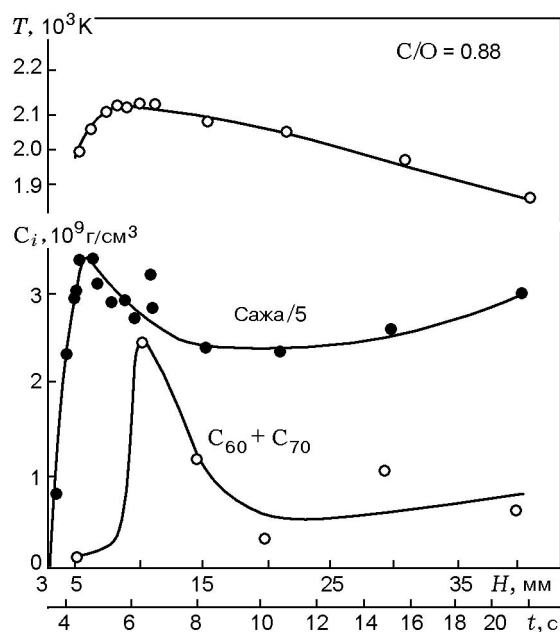


Рис. 7. Профили концентраций фуллеренов, сажи и распределение температуры в пламени смеси бензол — кислород — аргон [$C/O = 0.88$] [H — расстояние от горелки]

На рис. 7 представлены профили концентраций фуллеренов, сажи, а также профиль температуры в пламени смеси бензол — кислород — аргон ($C/O = 0.88$) [23]. Видно, что фуллерены образуются после основной стадии образования сажи. При увеличении отношения C/O от 0.88 до 0.96 концентрация фуллеренов монотонно возрастает.

Было обнаружено [28], что в зоне реакции пламени количество структур с закрытой оболочкой в саже, так же как и концентрация молекул фуллерена в газовой фазе, возрастает с ростом времени пребывания. На расстоянии больше 70 мм над горелкой концентрация фуллеренов снизилась, так же как и уменьшилось содержание структур с закрытой оболочкой на расстоянии между 60 и 120 мм. Переход от аморфного к фуллеренному углероду может быть объяснен отложением газозафазных частиц, таких как ПЦАУ, на частицы сажи. При этом отложения частиц сопровождаются внутренним перераспределением углерода твердой фазы и реакцией газозафазных фуллеренов с растущими частицами сажи, что совместимо с расходом фуллеренов на расстояниях за пределами 70 мм над горелкой. Высокоупорядоченные наноструктуры, такие как на-

нотрубки и фуллереновые луковички, обнаружены в твердых образцах, собранных со стенок и верхней части камеры горения, что указывает на их образование в процессах внутреннего перераспределения, происходящих в твердой фазе углерода, за время не больше 100 мс. Данное заключение соответствует образованию частиц с закрытой оболочкой путем интенсивной тепловой обработки изначально беспорядочной нерастворимой части фуллереносодержащей сажи, генерируемой в разряде электрической дуги [29].

В противопоставление предложенной роли фуллереновых структур как предшественников сажи [26], результаты работы [30] указывают на параллельный газозафазный рост молекул фуллерена вдоль вертикальной траектории в пламени. Кроме того, в [31] показано, что зародышеобразование частиц сажи сопровождается отложением на них фуллеренов.

В работе [25] образование фуллеренов объясняют последовательным увеличением изогнутых структур, т. е. ПЦАУ, содержащих пяти- и шестичленные кольца. Авторы считают, что «изогнутые» ПЦАУ в пламенах должны быть менее распространенными, чем плоские, что согласуется с измерениями концентраций ПЦАУ (включая кораннулен — искривленную молекулу) в фуллеренообразующих пламенах [32].

Кораннулен представляет собой подсистему почти всех фуллеренов и поэтому вызывает особый интерес как предшественник фуллерена. Хотя кораннулен появляется в определяемых концентрациях и в этиленовоздушном пламени при атмосферном давлении, в котором фуллерены не были обнаружены, но в больших концентрациях он был выявлен в фуллеренообразующих бензоловых пламенах низкого давления [33].

Кинетическая достоверность механизма образования фуллеренов путем последовательной газозафазной реакции показана в работе [34]. На основе вычислений для реактора идеального вытеснения с использованием экспериментальных концентраций частиц разных видов в качестве входных данных авторы описали образование фуллеренов C_{60} и C_{70} начиная с флуорантена и далее с ростом, продолжающимся путем последовательных шагов отщепления водорода и добавления C_2H_2 с кораннуленом в качестве промежуточного соединения.

Образование фуллеренов C_{60} и C_{70} посред-

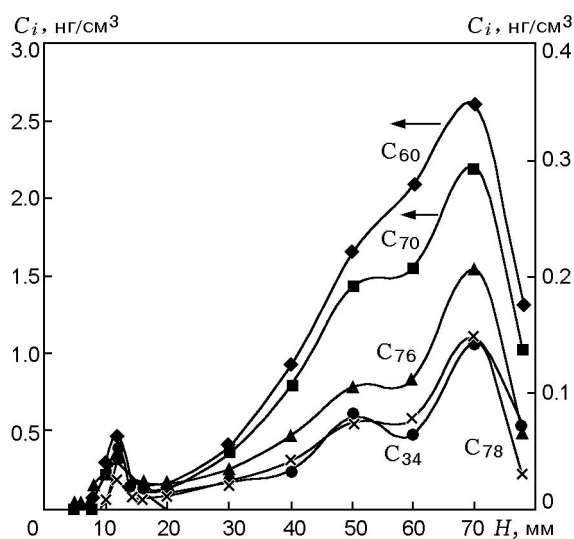


Рис. 8. Профили концентраций фуллеренов на оси предварительно перемешанного пламени смеси бензол — кислород — аргон [28]

ством выделения водорода и добавления C_2H_2 также было протестировано путем моделирования фуллеренообразующего, плоского, предварительно перемешанного бензолкислородно-аргонового пламени низкого давления при эквивалентном отношении 2.4 [34].

Профили концентраций фуллеренов [28] характеризуются (рис. 8) двумя локальными максимумами, первый из которых меньше. Основываясь на эволюции концентраций фуллеренов, ПЦАУ и сажи с увеличением расстояния над горелкой, авторы работы [28] пришли к выводу, что первый максимум может быть вызван реакционной коагуляцией ПЦАУ, сопровождающейся внутримолекулярной конденсацией, включая дегидрирование, перестановку и образование колец.

Большая часть расходования ПЦАУ, очевидно, связана с сажеобразованием, и намного меньшая часть приводит к образованию фуллеренов. Авторы работы [28] пришли к выводу, что второй максимум концентраций, относящийся к области наиболее интенсивного образования фуллеренов, не может быть объяснен реакцией с участием только ПЦАУ, чьи концентрации в этой области находятся на пределе или ниже предела обнаружения аналитического оборудования, но его можно объяснить поэтапным присоединением ацетилена к ПЦАУ.

Детальные исследования для объяснения путей образования фуллеренов в пламенах про-

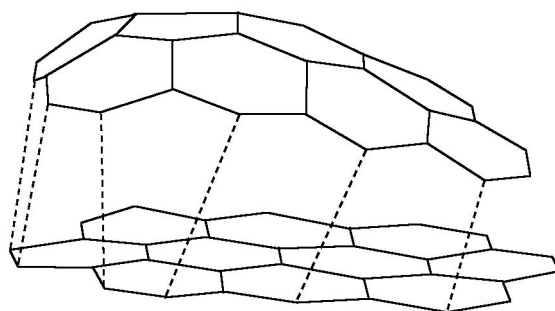


Рис. 9. Модель образования пяти- и шестичленных колец через связь двух ПЦАУ с помощью механизма «застежка-молния» [37]

водятся группой К.-Г. Хоманна, изучающей структуры пламени в основном с использованием прямого ввода в масс-спектрометр ионных и нейтральных частиц [30, 35, 36]. В экспериментах исследовались предварительно перемешанные пламена ацетилена [37], бензола [38], бутадиена и нафталина [37] с кислородом при низком давлении с использованием молекулярно-пучкового отбора проб в сочетании с масс-спектральным анализом. Была объяснена важная роль в росте фуллеренов бимолекулярных реакций между двумя ПЦАУ с согласованным отщеплением водорода (так называемый механизм «застежки-молнии (zipper)» [37]. Реакция начинается с сэндвичеподобного расположения двух переоконденсированных ПЦАУ (рис. 9) и имеет такую отличительную особенность, как образование точно 12 пятиугольников, при этом независимо от размера ПЦАУ они больше или равны коронену ($C_{24}H_{12}$). В то же время по механизму «застежки-молнии» пятиугольники должны быть приведены в наиболее энергетически подходящие положения, к примеру, методом перераспределения пирациклена [39, 40]. Получены некоторые экспериментальные доказательства механизма «застежки-молнии». Таким образом, были предсказаны гидрированные виды, такие как $C_{60}H_x$ ($1 < x < 6$) [37], а форма и расположение профилей их концентраций согласуются с формой и расположением предшественников соответствующих фуллеренов. В дополнение был предложен новый класс углеродных молекул, так называемые аромеры — отрицательно заряженные ионы, являющиеся продуктами реакции между двумя ПЦАУ. Аромеры представляются как богатые водородом ПЦАУ — частицы с относительно низким уровнем структурного уплотне-

ния, прямые предшественники фуллеренов [38].

Образование фуллеренов требует ряда пошаговых мономолекулярных реакций, таких как реакция замыкания клетки, разрыв связей C—H, внутримолекулярные перестановки, и поэтому высокая температура процесса наиболее предпочтительна. В заключение может быть представлен комбинированный механизм образования фуллеренов. Учитывая геометрическую несовместимость большинства ароматов для роста фуллеренов как конечных продуктов реакции между различными ПЦАУ, полагают, что реакции с ацетиленом могут привести к дальнейшему росту молекул до геометрической совместимости для замыкания клетки.

Наконец, пламена, подходящие для синтеза макроскопических количеств фуллеренов [23, 24], характеризуются более высокими значениями C/O, чем пламена, из которых можно проводить молекулярно-пучковый отбор проб [30, 38]. Процессы образования сажи и фуллеренов вдоль осевой линии пламен при высоких соотношениях C/O, где производятся существенные количества фуллеренов, по видимому, сходны, и поэтому вклад путей образования конденсированной фазы не может быть исключен.

5. ОБРАЗОВАНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ТРУБОК И НАНОНИТЕЙ В ПЛАМЕНАХ

В последнее время ряд исследователей опубликовали результаты по синтезу углеродных нанотрубок в пламени, которое используется как источник тепла. Производство углеродных наноматериалов (таких, как нанотрубки и нанонити) в пламени имеет ряд преимуществ по сравнению с методами производства с применением электричества. Во-первых, при использовании пламени нет необходимости в дорогостоящем электричестве как источнике тепла. Во-вторых, пламенный синтез, по сути, является более легким для измерений, чем методы с использованием электричества [41]. В [42, 43] обнаружены многостенные углеродные нанотрубки на никель-хромовой проволоке и на сетке из нержавеющей стали в диффузионных пламенах.

С использованием диффузионных пламен C₂H₂ в работе [44] исследовали относительный вклад электронной структуры и химического состава, в качестве катализатора применяли Cu, Fe и Ni, подложки изготавлива-

ли из Al₂O₃, CaO, SiO₂ и TiO₂. Авторы показали, что электронное взаимодействие между частицей металлического катализатора и поддерживающей подложкой значительно влияет на увеличение плотности, на однородность и структуру углеродных нанотрубок. В [45, 46] в качестве источника тепла также использовалось обогащенное топливом предварительно перемешанное пламя, а в качестве катализатора — сетка из тонкой проволоки из нержавеющей стали (сорт 304), покрытая кобальтом. Послепламенная газовая смесь исследовалась в равных пропорциях с различными топливами, чтобы определить оптимальные условия роста нанотрубок при использовании углеводорода. Авторы [45, 46] пришли к заключению, что для CO и H₂ мольные доли ≈0.105 были оптимальными, что может быть осуществлено при использовании этиленовоздушной смеси в пропорции 1.62.

В работе [47] сообщалось о синтезе углеродных нанотрубок в обогащенных кислородом противоточных пламенах метана. Хорошо выровненные, похожие на «бобовые отростки» связки нанотрубок были синтезированы в диффузионном пламени метана [48]. В экспериментах [49] обнаружен толстый слой вертикально выпрямленных углеродных нанотрубок на поверхности каталитической пробы при использовании противоточного пламени с контролем электрического поля.

Типичная температура для синтеза углеродных нанотрубок и нанонитей с использованием каталитического метана и диффузионного пламени ниже, чем температура сажеобразования. Основываясь на результатах работ [42, 43], можно сделать заключение, что образование углеродных нанотрубок и нанонитей на каталитической подложке происходит внутри области зоны сажеобразования нормально диффузионного пламени. В противоположность диффузионному пламени, однако, образование углеродных нанотрубок и нанонитей на каталитической подложке может происходить за пределами зоны сажеобразования, находящейся также вне фронта пламени.

Углеродные атомы как источник графитовых слоев, каталитические металлы для преобразования газофазовых углеродных атомов в твердые графитовые слои и источники тепла для активации каталитических металлов являются тремя существенными факторами в пламенном синтезе углеродных наноматериалов. В

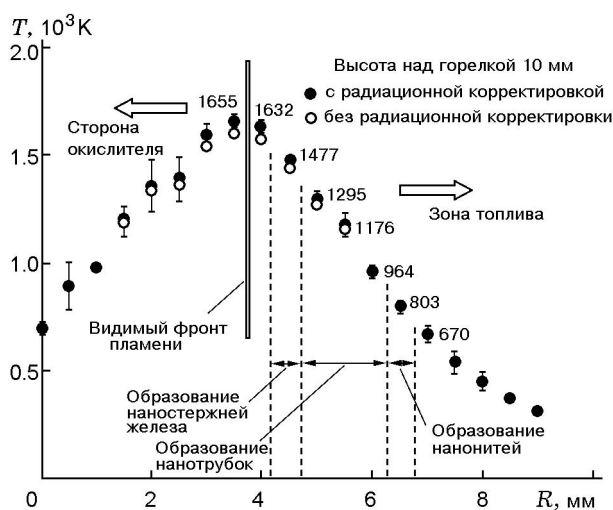


Рис. 10. Радиальное распределение температуры, показывающее три зоны образования наноматериалов [51]

[50] исследован синтез углеродных нанотрубок и нанонитей на металлической подложке, покрытой $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, с использованием этиленового обратного диффузионного пламени в качестве источника тепла.

На рис. 10 показано распределение температуры газа во фронте пламени [51], иллюстрирующее три зоны образования наноматериалов при использовании подложки, покрытой $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Максимальная температура газа составила 1655 К на расстоянии 3.5 мм от оси пламени. В диапазоне температур $1400 \div 900$ К проходило образование углеродных нанотрубок диаметром $20 \div 60$ нм. При $T > 1400$ К и $T < 900$ К синтезировались железные наностержни и углеродные нанонити соответственно.

6. ОБРАЗОВАНИЕ МАКРОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Макрочастица углерода (сажи) наиболее ассоциирована с выхлопными газами мощного дизельного двигателя или пиролитического оборудования. Образующаяся в двигателе сажа — нежелательный продукт, который уменьшает его работоспособность, содействует загрязнению окружающей среды и отражается на здоровье человека, поскольку частицы сажи содержат молекулы полиароматических углеводородов. Например, американское регулирование ограничивает грузовики средней мощно-

сти выбросами частиц до 0.05 г/(кВт·ч) [52]. Но сажа также производится и специально (промышленным способом при строго контролируемых рабочих условиях) и используется в производстве товаров — шин и резины. Такой вид сажи называется техническим углеродом.

При изучении сажеобразования при пиролизе чистого углеводорода и смесей углеводородов при изотермических условиях установлено, что: (1) образуются сажевые аэрозоли с высокими энергиями активации [53–56]; (2) имеются количественные зависимости относительно тенденции сажеобразования углеводородов [54–56]; (3) наблюдается ингибирование нуклеации частиц сажи в процессе пиролиза смесей углеводородов [53, 56–58].

Температура, концентрация подаваемого на пиролиз углеводорода и время пребывания газа в пиролитической системе являются главными факторами, определяющими (саже)образование макрочастиц углерода.

В [58] бензол, ацетилен, тетрахлорид углерода и метан, разбавленные гелием, пиролизировались в струйно-поточном реакторе в условиях, близких к изотермическим (при $T = 1373 \div 1673$ К), с временем пребывания газа до 125 мс. Было изучено влияние температуры и начальной концентрации углеводорода на начало образования диспергированного углерода, а также на числовую плотность частиц сажи. Получены эмпирические уравнения, описывающие индукционный период сажеобразования τ_{ind} при изотермическом пиролизе бензола, ацетилена, тетрахлорида углерода и метана в зависимости от концентраций пиролизуемого вещества и температуры:

$$\tau_{ind} = (6.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-12} [\text{C}_6\text{H}_6]^{-0.8} \exp(26.700/T),$$

$$\tau_{ind} = (3.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-9} [\text{C}_2\text{H}_2]^{-0.9} \exp(19.000/T),$$

$$\tau_{ind} = (4.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-9} [\text{CCl}_4]^{-0.9} \exp(18.700/T),$$

$$\tau_{ind} = (9.0 \pm 1.5) \cdot 10^{-10} [\text{CH}_4]^{-0.9} \exp(21.600/T)$$

(τ_{ind} — в секундах).

Различия в индукционном периоде зародышеобразования сажи для различных углеводородов можно объяснить ингибирующим эффектом образования частиц сажи. Установлено, что в условиях проведенных экспериментов концентрация частиц сажи в процессе пиролиза углеводородов, разбавленных гелием, постоянна в диапазоне времени контакта $10 \div 125$ мс.

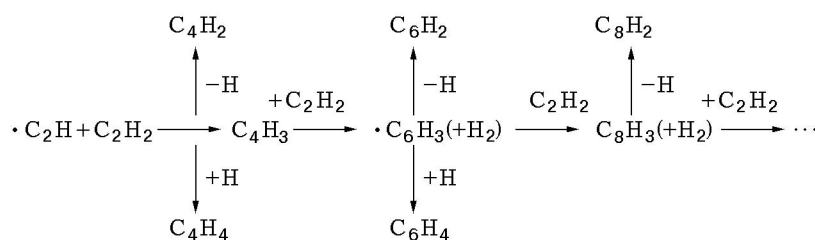


Схема 1

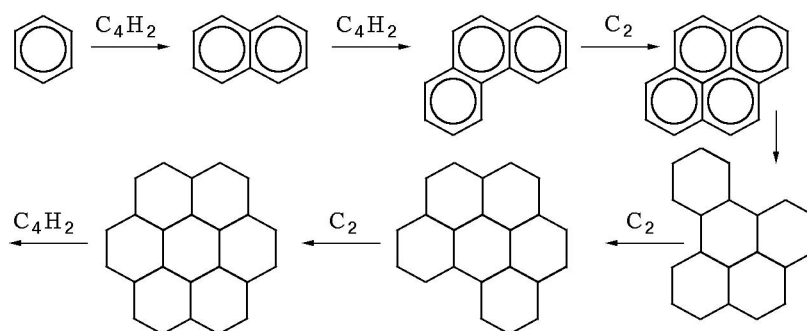


Схема 2

7. МЕХАНИЗМ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ

Многие исследователи рассматривают в качестве предшественников зародышей частиц сажи полициклические ароматические углеводороды. Так, в [8] в диффузионном пламени ацетилен с кислородом обнаружены два типа полиароматических молекул:

- 1) полициклические ароматические соединения без боковых цепей: нафталин, аценафталин, коронен, фенантрен;
- 2) полициклические ароматические соединения с боковыми цепями (молекулярная масса $150 \div 500$).

Концентрация полиароматических соединений первой группы практически не менялась в зоне сажеобразования, в то время как концентрация ПЦАУ второй группы резко повышалась.

В зоне интенсивного сажеобразования можно выделить еще одну большую группу молекул — полиацетилены, которые являются промежуточными веществами при образовании полиароматических соединений. Авторы работы [59] предложили модель образования полиацетиленов по схеме 1.

В работе [60] с помощью термохимического группового метода оценена энергетика пре-

вращений некоторых ПЦАУ и на основании полученных данных рассчитаны константы равновесия между ПЦАУ и H_2 и C_2H_2 . Для первых шести продуктов наиболее термодинамически выгодного пути реакции полимеризации ПЦАУ была предложена схема 2 превращений. Обозначения C_2 и C_4H_2 здесь следует понимать как символы, обозначающие число и тип присоединяющихся на каждом шаге полимеризации атомов, но не как химические реагенты. Важным результатом этой работы стал вывод о наличии в однородной равновесной системе при $T > 1700$ К некоторых «критических», сильно конденсированных ПЦАУ, концентрация которых минимальна в широком диапазоне внешних условий. Следствием этого вывода является заключение о наличии термодинамического барьера для процесса образования сажи в высокотемпературной однородной системе.

Результатами моделирования [61] установлено, что существует два главных пути образования бензола в богатых топливом, предварительно перемешанных диффузионных пламенах и оба включают резонансно-устойчивые радикалы. Эти пути иллюстрирует рис. 11. Они включают в себя реакцию радикалов аллила и пропаргила и самопроизвольную реакцию радикалов пропаргила.

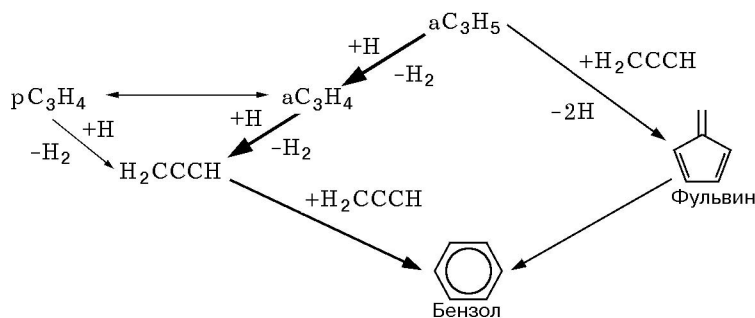


Рис. 11. Пути реакции образования бензола в диффузионном пламени метана

Для моделирования образования ароматических соединений и ПЦАУ в промышленном горении была использована подробная химическая кинетическая модель [62]. Для предварительного представления высокотурбулентной высокорекреационной зоны типичного промышленного горения диффузионного пламени применялась модель реактора идеального смешения. С помощью этой модели определялась эмиссия ароматических соединений и ПЦАУ при изменении эквивалентного соотношения. В полномасштабной промышленной печи, расположенной в Sandia National Laboratories, температура в реакторе идеального смешения предположительно была равна 1500 К. Топливный состав подбирался так, чтобы соответствовать использованному в экспериментах: 16 % H_2 , 7.3 % пропана, 76.7 % природного газа. Время осаждения принято равным 10 с для приближенного определения концентрации бензола в отработанном газе. Результаты сопоставления расчета с экспериментом показаны на рис. 12. Видно, что детальные химические кинетические модели могут быть полезны для интерпретации экспериментальных данных.

Экспериментальному и расчетно-теоретическому моделированию сажеобразования при окислении углеводородов в ударных волнах посвящена работа [65].

7.1. Образование первого ароматического кольца

Образование первого ароматического кольца в пламени неароматических топлив начинается с соединения винила с ацетиленом. При высоких температурах это кольцо получается при соединении ацетилена с радикалом $n-C_4H_3$, образующимся с отщеплением H из винилацетилена. При низких температурах

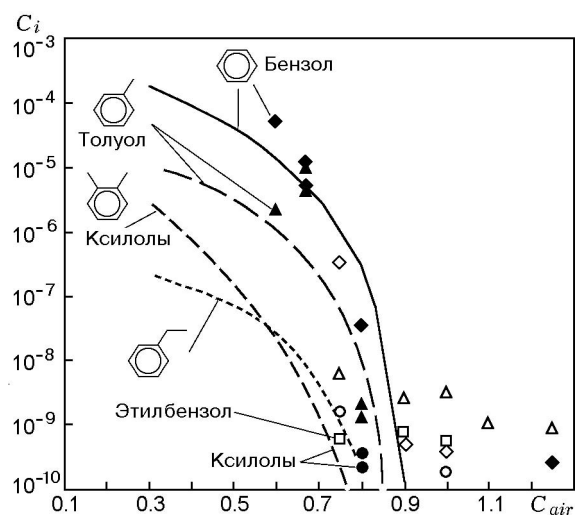


Рис. 12. Сравнение результатов эксперимента [63] (светлые значки) с результатами детального химического кинетического моделирования [64] (темные значки)

в ходе взаимодействия ацетилена с винилом образуется $n-C_4H_3$, который приводит к образованию бензола. Бензол- и фенил-радикалы могут превращаться по одной и той же реакции отщепления H (см. схему 3).

Расчеты [66] проводились в интервале температур 1500 ÷ 2500 К при соотношении топливо/окислитель 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2. Исследовался радикально-цепной механизм горения метана, включающий 87 элементарных реакций. Значения предэкспоненциальных множителей, энергии активации и порядков реакции взяты из работы [17]. Для реакций 60–87 эти константы неизвестны и варьировались таким образом, чтобы получить максимальную концентрацию ПЦАУ. При этом предэкспоненциальные множители

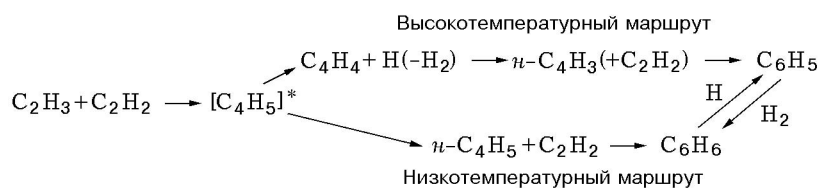


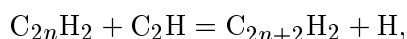
Схема 3

поэкспоненциальный множитель изменялся в пределах $10^{12} \div 10$, что соответствует переходу от радикального механизма к ионному механизму образования полициклических углеводородов.

7.2. Механизм реакции образования сажи в пламени

В работе [67] разработана кинетическая модель сажеобразования, трактующая процесс образования первичного сажевого аэрозоля как химическую конденсацию «пересыщенного полиинового пара».

В течение периода индукции сажеобразования молекула углеводорода исходного вещества пиролизуется, в результате чего формируются два основных семейства углеводородов: полициклические ароматические молекулы и полииновые. По сравнению с довольно медленным наращиванием числа ароматических колец в молекуле ПЦАУ, которое требует пяти-семи элементарных стадий, рост длины полииновой молекулы идет в одну стадию:



$n = 1, 2, 3, \dots$. Вследствие этого концентрации полииновых молекул C_4H_2 , C_6H_2 , C_8H_2 и т. д. достигают высоких значений, и полиины обнаруживаются среди основных промежуточных продуктов распада исходного углеводорода в пламенах и в процессах пиролиза. Этот факт вместе с исключительно высокой химической активностью полиинов в реакциях полимеризации стал основным аргументом в пользу предположения, что именно эти молекулы представляют собой газообразные сажевые предшественники, что составляет базис полииновой модели.

Теоретическая разработка «ароматического» пути образования сажи состояла в том, чтобы показать, каким образом ароматические компоненты могут коагулировать с образованием первичных частиц аэрозоля. Одним из пу-

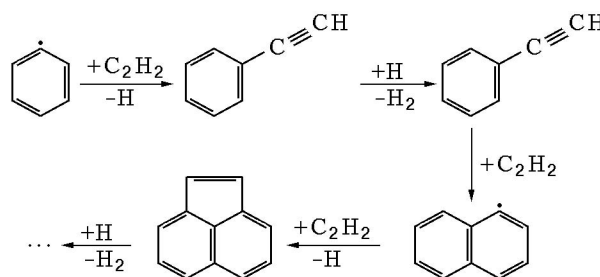


Схема 4

тей роста ПЦАУ и сажи является предложенный в работе [70] механизм, в котором идет последовательное наращивание циклов в реакциях с участием ацетилена (механизм отщепления H и присоединения C_2H_2 , см. схему 4). Значимость данной реакции была подтверждена в первой же попытке численного моделирования подробной реакции кинетики роста ароматики.

7.3. Детальное моделирование образования ПЦАУ и сажи

Считается, что полициклические ароматические углеводороды являются ключевыми промежуточными соединениями в сажеобразовании [68–70]. В настоящее время широко используется схема эволюции сажеобразования, состоящая из следующих параллельных процессов.

(а) Нуклеация частиц. ПЦАУ больших размеров в основном формируются путем последовательных химических реакций радикалов малых ПЦАУ с ацетиленом, ПЦАУ и радикалов ПЦАУ. При определенном размере разные виды ПЦАУ взаимодействуют друг с другом, в то время как индивидуальные ПЦАУ продолжают расти; происходит образование частицы (нуклеация).

(б) Рост поверхности. Реакции на поверхности растущих частиц значительно способствуют аккумулярованию массы углерода.

Предполагают, что такие реакции похожи на реакции ПЦАУ [68–70], реакционные стороны которых активируются отщеплением водорода, в то время как рост конкурирует с окислением с участием O_2 , OH и O . Ацетилен и ПЦАУ, возможно, являются частицами роста; их относительный вклад, по-видимому, зависит от условий процесса [71–74]. Снижение скорости роста поверхности с ростом размеров частиц согласуется с уменьшением экспериментально наблюдаемых отношений H/C [75–78].

(в) Коагуляция частиц. Далее размеры частиц увеличиваются посредством столкновения растущих частиц сажи. Вначале сталкивающиеся частицы полностью коалесцируют с выходом новых сферических структур, в то время как позднее они агломерируют во фрактальные кластеры, т. е. цепочноподобные структуры [70].

В [79] разработана детальная кинетическая модель, описывающая образование и распад ПЦАУ и сажи при горении богатых топливом смесей. Механизм реакций состоит из 1102 газофазных и 5502 реакций, описывающих рост частицы сажи с участием 295 частиц. С использованием секционного подхода большие ПЦАУ и углеродные частицы диаметром до 70 нм отнесены к классам (BIN), покрывающим определенный диапазон массовых чисел. Количество атомов углерода и водорода, соответствующее их средним массам, отнесенным к каждому BIN, объясняется уменьшением соотношения H/C с увеличением размера частиц. Модель успешно протестирована на богатом, предварительно перемешанном пламени смеси бензол — кислород — аргон ($\phi = 2.4$, 10 % Ar , $v = 25$ см/с, 5.33 кПа). Предварительный расчет по модели сравнивали с опубликованными экспериментальными данными, включающими профили мольных долей индивидуальных ПЦАУ и профили концентраций сажи. Обнаружено, что реакции ПЦАУ-радикалов с ПЦАУ и между радикалами ПЦАУ были основным путем к зародышу сажи. Рост поверхности составляет ≈ 75 % конечной массы частиц, и реакции ацетилена с частицами радикалов — основной путь развития реакции роста поверхности — приводят к уменьшению концентрации ПЦАУ в послепламенной зоне. Коагуляция частиц, включающая частицы BIN и BIN-радикалы, способствует образованию частиц все большего размера, в то время как окисление радикалами OH играет незначительную

роль в их уменьшении.

Для получения более полного количественного представления детальные сети реакций, описывающие образование и уменьшение концентрации ПЦАУ [80, 81], расширены до образования частиц [82, 83]. Многие механизмы основаны на схеме, в которой допускается, что ПЦАУ определенных размеров будут ядром сажи. Вместе с тем была предложена быстрая полимеризация ацетилена, которая рекомендована как путь, ведущий к росту размеров структуры углерода [84]. Применялись два главных принципа: метод моментов [82] и секционный подход [83, 85]. В дискретном секционном реакторе объединение частиц описывается введением классов (BIN). Характерной особенностью секционного подхода является схожесть описания газофазных и коллоидно-химических систем, которые связаны непосредственно и обе записываются в общем виде $A + B = C + D$.

Количество частиц одинаковой массы и количество структурных изомеров быстро возрастают с молекулярной массой. Поэтому были определены классы (BIN) очень больших ПЦАУ и частиц, охватывающие определенные диапазоны масс. Средняя молекулярная масса и количество атомов углерода и водорода соответствуют каждому BIN. Характеристики BIN приведены в табл. 2. Диаметры σ были определены на основе допущения сферических структур и концентрации 1.8 г/см³ [86]. Переход от газовых частиц к твердым, как предполагалось, зависит от таких условий, как температура и давление. Основываясь на определении соединений, содержащих до 160 атомов углерода в экстракте пламегенерирующего конденсированного материала [87], BIN с номером 5 и выше можно рассматривать как «частицы», в то время как BIN от 1 до 4 концептуально известны как «большие ПЦАУ». Это описание согласуется с определением частиц с молекулярной массой ≈ 2000 а.е.м. и диаметром ≈ 1.5 нм как из зарождающихся частиц сажи [71, 88] и с определением сажи как неэкстрагирующихся частиц в случае гравиметрического определения их концентраций [89]. Было найдено, что уменьшение соотношения H/C и результирующее увеличение кривизны вызвано наличием (присутствием) пятичленных кольцевых структурных единиц и коррелирует во многих случаях с образованием фуллереновых структур [31, 90]. В работе [79] максимальный диаметр частиц, измеренный в экспериментах с

Таблица 2
 Определение классов молекул (BIN), описывающее большие ПЦАУ и частицы сажи

BIN	Масса, а.е.м.	C_xH_y	σ , нм	H/C
1	201–400	$C_{24}H_{12}$	0.85	0.500
2	401–800	$C_{48}H_{24}$	1.07	0.500
3	801–1600	$C_{96}H_{48}$	1.34	0.500
4	1 601–3 200	$C_{193}H_{84}$	1.69	0.435
5	3 201–6 400	$C_{388}H_{144}$	2.13	0.371
6	6 401–12,800	$C_{778}H_{264}$	2.68	0.339
7	12,801–25,600	$C_{1560}H_{480}$	3.37	0.308
8	26,601–51,200	$C_{3124}H_{912}$	4.24	0.292
9	51,201–102,400	$C_{6256}H_{1728}$	5.35	0.276
10	102,401–204,800	$C_{12528}H_{3264}$	6.73	0.261
11	204,801–409,600	$C_{25088}H_{6144}$	8.48	0.245
12	409,601–819,200	$C_{50240}H_{11520}$	10.69	0.229
13	819,201–1,638,400	$C_{100608}H_{21504}$	13.46	0.214
14	1,638,401–3,276,800	$C_{201472}H_{39936}$	16.96	0.198
15	3,276,801–6,553,600	$C_{403456}H_{73728}$	21.36	0.183
16	6,553,601–13,107,200	$C_{807936}H_{135168}$	26.91	0.167
17	13,107,201–26,214,400	$C_{1617920}H_{245760}$	33.91	0.152
18	26,214,401–52,428,800	$C_{3239936}H_{442368}$	42.72	0.137
19	52,428,801–104,857,600	$C_{6483968}H_{835584}$	53.83	0.129
20	104,857,601–209,715,200	$C_{12972032}H_{1622016}$	67.82	0.125

Таблица 3
 Зависимость концентрации продуктов окисления пропана
 от температуры второй секции реактора ($p = 40$ кПа, $T_1 = 300$ К, $t = 10$ с)

T, К	Парциальное давление, кПа									
	C_3H_8	C_3H_6O	C_2H_4	C_2H_4O	CH_3O	CH_3CHO	CO	CO ₂	CH ₂ O	Сажа
663	1.02	0.08	0.1	—	0.05	0.04	0.2	—	0.04	—
684	0.97	0.05	0.08	—	—	—	0.16	—	—	—
696	1.28	0.11	0.16	—	—	—	0.38	—	—	—
723	2.25	0.36	0.61	0.05	0.1	0.06	1.22	0.05	0.09	+
740	2.97	0.57	1.22	0.11	0.19	0.09	2.03	0.08	0.16	+
768	2.61	0.4	2.6	0.2	0.3	0.2	2.93	0.15	0.25	+

одномерной гомогенной смесью низкого давления в пламени ацетилене [91, 92], был соотнесен со значением H/C , определенным в сходных условиях [59].

8. ХОЛОДНОПЛАМЕННОЕ САЖЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И СТРУКТУРА ФРОНТА ПЛАМЕНИ

Область холодных пламен, как известно [93], охватывает диапазон температур от 500 ÷ 800 К для длинноцепочных углеводородов до 800 ÷ 1200 К для метана. На верхней температурной границе холодных пламен часто наблюдается сажеобразование, но в связи с трудностью изучения таких пламен, меняя экспериментальные условия, всегда можно выйти из режима сажеобразования. Вместе с тем сажеобразование никогда не рассматривалось как переходное явление между холодным и горячим пламенами, а само низкотемпературное сажеобразование детально не исследовалось.

В [94] при изучении холоднопламенного окисления пропаноокислородной смеси в соотношении 1:1 в диапазоне $T = 720 \div 800$ К наблюдался осцилляционный режим окисления, сопровождавшийся сажевыделением. Из анализа состава продуктов окисления (табл. 3) можно предположить определенную связь сажевыделения с повышением концентрации этилена и оксида углерода, а также возможное изменение механизма превращения при незначительном повышении температуры реактора.

В работе [95] при изучении влияния давления и температуры на сажеобразование в пламенах гомогенных смесей этилена и бензола с воздухом введен термин «холодные сажистые пламена». Было показано, что наряду с высокотемпературным существует низкотемпературный порог сажеобразования. В [95] отмечается, что свойства «холодных сажистых пламен» отличаются от свойств горячих пламен и имеют общие черты с пиролизом ароматических соединений. Указано на необходимость детального изучения «холоднопламенных сажевых частиц» для понимания природы и механизма низкотемпературного сажеобразования.

8.1. Методика эксперимента и методы анализа

В [96] приведены описание реактора и методика эксперимента, а также результаты

идентификации полициклических ароматических углеводородов при низкотемпературном сажеобразовании в богатых пламенах бутана и пропана, соответствующие верхней температурной границе холодных пламен. Для изучения сажеобразования в пламени богатой метаноокислородной смеси использована методика стабилизации пламени в двухсекционном, раздельно обогреваемом реакторе [96, 97]. Эксперименты проведены при атмосферном давлении и изменении температуры первой секции от 723 до 873 К, а во второй — от 973 до 223 К. Время контакта 2.5 ÷ 10.2 с, соотношение компонентов $CH_4:O_2$ изменялось от 1.5:1 до 2:1.

Установлено, что в ходе низкотемпературного сажеобразования при горении пропаноокислородной смеси наблюдается пороговая максимальная температура пламени, не зависящая от температуры второй секции реактора, что, возможно, свидетельствует о существовании лимитирующей стадии.

8.2. Рентгенография частиц сажи

Анализ дифракционных спектров (дифрактометр ДРОН-1,5 с модифицированной коллимацией, $Cu K_{\alpha}$ -излучение) всех изученных саж [98] представляет суперпозицию трех рентгеноаморфных фаз: кислородсодержащая О-фаза, характеризующаяся положением пиков (002) при $\Theta_1 = 3.7^\circ$, богхедава или углеводородная Б-фаза при $\Theta_2 = 9.4 \div 10.0^\circ$ и прографитовая кристаллическая Г-фаза при $\Theta_3 = 12.0^\circ$. Сравнительный анализ показал, что дифракционные спектры изученных саж значительно отличаются от промышленных образцов технического углерода, прежде всего присутствием в них фаз О и Б. С другой стороны, состав и количественное соотношение рентгеновских фаз оказались близки природным угольным обра-

Таблица 4
Результаты рентгенофазного анализа
проб сажи [98]

T_2 , К	t , с	L_a , Å	L_c , Å	d_{002} , Å	n	Вид образца
973	7	54	15.5	3.64	4	Сажа
1103	7	50.7	22	3.62	6	
973	7	42.7	24.3	3.55	7	Пиро-углерод

Примечание. Состав смеси $CH_4:O_2 = 2:1$; $T_1 = 723$ К.

Таблица 5
Результаты экстракции саж, полученных
при низкотемпературном горении метана и пропана [99, 100]

Номер образца	Расход O_2 , $см^3/мин$	T_1 , К	T_2 , К	Масса сухого остатка	Выход сухого экстракта, %
Метан					
1	1 150	832	873	223.1	22.31
2	1 150	832	973	214.0	21.40
3	1 150	832	1 023	177.4	17.74
4	1 400	298	298	301.5	30.15
Пропан					
5	2 450	423	773	502.5	50.25
6	2 450	423	873	410.2	41.02
7	2 450	423	973	220.0	22.00

Примечание. Масса экстрагируемой сажи 1 г, расход CH_4 — $2\,000\text{ см}^3/мин$, C_3H_8 — $1\,600\text{ см}^3/мин$.

зованиям — антрацитам. 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. 4 [98]. Значения величин области когерентного рассеяния L_a , L_c и d_{002} , характеризующих структуру сажевого пакета, из которых составлена частица образца, рассчитаны из рентгенограммы. Здесь T_1 , T_2 — температуры в первой и второй секциях реактора соответственно, L_a — длина поперечника сажевого пакета, L_c — его высота, d_{002} — расстояние между двумя соседними слоями в сажевом пакете, n — количество плоских решеток.

8.3. Образование ПЦАУ в низкотемпературных сажистых пламенах

В табл. 5 приведены данные по экстракции сажи, образующейся в пламени метана и пропана [99, 100]. Наибольшее количество ПЦАУ в метановой саже равно 22.31 %, а в пропановой — 50.25 %, при этом температура реактора, соответствующая максимальному содержанию ПЦАУ, снизилась на 100 К при значительном уменьшении T_1 . Рассмотренные данные позволяют предположить, что в режиме

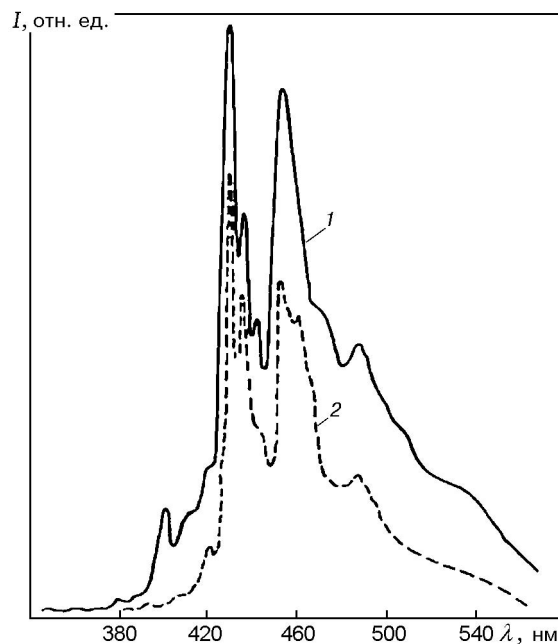


Рис. 13. Спектры флуоресценции растворов экстракта сажи в изооктане ($\lambda = 294$ (1) и 405 нм (2)) [99]

низкотемпературного горения метана и пропана предшественниками сажи являются ПЦАУ.

При экстрагировании полученных саж (технического углерода) обнаружено, что 20 ÷ 30 % вещества переходят в экстракт. Из данных хроматографического группового анализа видно, что экстракт содержит до 70 % полиаро-

матических соединений, до 17 % смол, 10 ÷ 11 % асфальтенов и 1 ÷ 2 % парафиновых и нафтеновых углеводородов.

Анализ экстрактов саж проведен с использованием данных ИК- и УФ-спектроскопии. Относительно надежно идентифицированы такие соединения, как антрацен, антантрен, 1-12-бензперилен, пирен, коронен, флуорантен. В спектрах поглощения имеется также ряд полос, идентификация которых затруднена, т. е. в экстрактах полученных саж присутствуют смеси различных полиароматических соединений, соотношение которых зависит от условий получения сажи.

Сняты спектры флюоресценции растворов экстракта сажи в изооктане ($\lambda = 294$ и 405 нм) (рис. 13). В спектрах флюоресценции наблюдаются интенсивные полосы с четкой колебательной структурой и главными максимумами при 429, 456, 487 и 510 нм. Квантовый выход наблюдаемой флюоресценции близок к 0.3. Поскольку в растворе имеется смесь полиароматических продуктов, отнесение полос флюоресценции к индивидуальным соединениям затруднено. Тем не менее можно говорить о том, что в процессе сажеобразования происходит синтез ПЦАУ, имеющих высокие квантовые выходы флюоресценции в голубой и зеленой областях спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены феноменология появления сажи, кинетика сажеобразования, сажеобразование в дизельных двигателях, влияние давления на процесс образования сажи, образование фуллеренов в режиме горения, механизм сажеобразования и вопросы моделирования.

Экспериментально изучено образование ПЦАУ при низкотемпературном горении пропана и метана. Идентифицированы такие соединения, как антрацен, антантрен, 1-12-бензперилен, пирен, коронен, флуорантен. Предложена схема холоднопламенного сажеобразования.

Автор выражает благодарность проф. Б. Я. Колесникову за полезные обсуждения и Д. М. Нургожиной за подготовку рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Теснер П. А.** Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972.
2. **Bockhorn H., Fetting F., Wenz H. W.** Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames // *Ber. Bunsen-Gesellschaft. Phys. Chem.* 1983. Bd 87. S. 1067.
3. **Calcote H. F.** The role of ions in soot formation // *Abstr. of the III Intern. Seminar on Flame Structure.* Alma-Ata, 1989.
4. **Теснер П. А.** Образование сажи при горении // *Физика горения и взрыва.* 1979. Т. 15, № 2. С. 3–14.
5. **Haynes B. S., Wagner H. Gg.** Soot formation // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1981. V. 7. P. 229–273.
6. **Wagner H. Gg.** Soot formation in combustion // *17th Symp. (Intern.) on Combustion.* Pittsburgh: The Combustion Inst., 1979. P. 3–19.
7. **Graham S. C.** The collisional growth of soot particles at high temperatures // *16th Symp. (Intern.) on Combustion.* Pittsburgh: The Combustion Inst., 1977. P. 663–669.
8. **Homann K. H., Wagner H. G.** Some aspects of soot formation // *Dynamics of Exothermicity / J. Ray Bawen (Ed.). (Combust. Sci. Technol. Book Series; V. 2).* Carbon and Breach Publishers, 1996. P. 151–184.
9. **Glassman I.** Soot formation in combustion processes // *22nd Symp. (Intern.) on Combustion.* Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. P. 295–311.
10. **Howard J. B.** Carbon addition and oxidation reactions in heterogeneous combustion and soot formation // *23rd Symp. (Intern.) on Combustion.* Pittsburgh: The Combustion Inst., 1991. P. 1107–1127.
11. **Soot Formation in Combustion, Round Table Discussion / H. Bockhorn (Ed.).** Heidelberg: Springer Verlag, 1991.
12. **Bonig M., Feldermann C., Jander H., et al.** Soot formation in premixed C_2H_2 flat flames at elevated pressure // *23rd Symp. (Intern.) on Combustion.* Pittsburgh: The Combust. Inst., 1991. P. 1581.
13. **Frenklach M., Clary D. W., Gardiner W. C., Stein S. E.** Effect of fuel structure on pathways to soot // *21st Symp. (Intern.) on Combustion.* Pittsburgh: The Combustion Inst., 1986. P. 67.
14. **Khan I. M.** Formation and combustion of carbon in a diesel engine // *Inst. Mech. Eng. Proc.* 1969. V. 184, pt 35. P. 36–43.
15. **Henein N. A.** Analysis of pollutant formation and control and fuel economy in diesel engines // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1976. V. 1. P. 165–207.
16. **Petereit N.** Untersuchung des Russwachstums in orgemischten atmospherischen Ethen-Flammen: Dissertation. Gettingen, 1992.

17. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003.
18. Böhm H., Bönig M., Felderman. C., et al. Pressure dependence of formation of soot and PAH in premixed flames // Soot Formation in Combustion / H. Bockhorn (Ed.). (Springer Series in Chemical Physics; V. 59). Berlin: Springer Verlag, 1994. S. 145–164.
19. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., et al. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. V. 318. P. 162–163.
20. Gerhardt P., Löffler S., Homann K. H. The formation of polyhedral carbon ions in fuel-rich acetylene and benzene flames // 22nd Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. P. 395–401.
21. Howard J. B., McKinnon J. T., Makarovskiy Y., et al. Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames // Nature. 1991. V. 352. P. 139–141.
22. Howard J. B. Combustion synthesis of fullerenes and fullerene nanomaterials for large-scale applications // Abstr. of Intern. Conf. on Carbon. 2004. P. 57.
23. Howard J. B. Fullerenes formation in flames // 24th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1992. P. 993–946.
24. Richter H., Labrocca A. J., Grieco W. J., et al. Generation of higher fullerenes in flames // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 1556–1560.
25. Frenklach M., Ebert L. B. Comment on the proposed role of spheroidal carbon clusters in soot formation // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 561–563.
26. Zhang Q. L., O'Brien S. C., Heath J. R., et al. Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot // J. Phys. Chem. 1990. V. 90. P. 525–528.
27. Chowdhury K. D., Howard J. B., Vander Sande J. B. Fullerene nanostructures in flames // J. Mater. Res. 1996. V. 11. P. 341–347.
28. Grieco W. J., Lafleur A. L., Swallow K. C., et al. Fullerenes and PAH in low-pressure premixed benzene/oxygen flames // 27th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1998. P. 1669–1675.
29. Ugarte D. High-temperature behaviour of fullerene black // Carbon. 1994. V. 32. P. 1245–1248.
30. Grieco W. J., Howard J. B., Rainey I. C., Vander Sande J. B. Fullerene carbon in combustion-generated soot // Carbon. 2000. V. 38. P. 597–614.
31. Lafleur A. L., Howard J. B., Taghizadeh K., et al. Identification of C₃₀H₁₀ dicyclopentapyrenes in flames: correlation with corannulene and fullerene formation // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 17421–17428.
32. Lafleur A. L., Howard J. B., Marr J. A., Yadav T. Proposed fullerene precursor corannulene identified in flames both in the presence and absence of fullerene production // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 13539–13543.
33. Pope C. J., Howard J. B. Further testing of the fullerene formation mechanism with predictions of temperature and pressure trends // 25th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1994. P. 671–678.
34. Baum T., Löffler P., Weilmunster P., Homann K.-H. Fullerene ions and their relation to PAH and soot in low-pressure hydrocarbon flames // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 841–857.
35. Bachmann M., Wiese W., Homann K.-H. Fullerenes versus soot in benzene flames // Combust. Flame. 1995. V. 101. P. 548–550.
36. Ahrens J., Kovacs R., Shafranovskii E. A., Homann K.-H. Online multi-photon ionization mass spectrometry applied to PAH and fullerenes in flames // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 265–268.
37. Ahrens J., Bachmann M., Baum T., et al. Fullerenes and their ions in hydrocarbon flames // Intern. J. Mass Spectrom. Ion Process. 1994. V. 138. P. 133–148.
38. Bachmann M., Wiese W., Homann K.-H. PAH and aromers: precursors of fullerenes and soot // 26th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996. P. 2259–2267.
39. Stone A. J., Wales D. J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 128. P. 501–503.
40. Scott L. T. Fragments of fullerenes: novel syntheses, structures, and reactions // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 291–300.
41. McKinnon J. T., Bell W., Barkley R. M. Combustion synthesis of fullerenes // Combust. Flame. 1992. V. 88. P. 102–112.
42. Yuan L., Saito K., Pan C., et al. Carbon Nanotubes from methane flames // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 340. P. 237–241.
43. Yuan L., Saito K., Hu W., Chen. Z. Ethylene flame synthesis of well-aligned multiwalled carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 346. P. 23–28.
44. Vander Wal R. L., Ticich T. M., Curtis V. E. Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth // Carbon. 2001. V. 39. P. 2277–2289.
45. Vander Wal R. L., Hall L. J., Berber G. M. Optimization of flame synthesis for carbon nanotubes using supported catalyst // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 13122–13132.
46. Vander Wal R. L. Fe-catalyzed single-walled carbon nanotube synthesis within a flame environment // Combust. Flame. 2002. V. 130. P. 37–47.

47. **Saveliev A. V., Merchan-Merchan W., Kennedy L. A.** Metal catalyzed synthesis of carbon nanostructures in an opposed flow methane oxygen flame // *Combust. Flame*. 2003. V. 135. P. 27–33.
48. **Yuan L., Li T., Sano K.** Synthesis of multi walled carbon nanotubes using methane/air diffusion flames // *Proc. Combust. Inst.* 2002. V. 29. P. 1087–1092.
49. **Merchan-Merchan W., Saveliev A. V., Kennedy L. A.** High-rate flame synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using electric field control // *Carbon*. 2004. V. 42. P. 599–608.
50. **Lee G.W., Jung J., Hwang J.** Formation of Ni-catalyzed multiwalled carbon nanotubes and nanofibers on a substrate using an ethylene inverse diffusion flame // *Combust. Flame*. 2004. V. 139. P. 167–175.
51. **Mcneally C. S., Koyliu U. O., Pfefferle L. D., Rosner D. F.** Soot volume fraction and temperature measurements in laminar nonpremixed flames using thermocouples // *Combust. Flame*. 1997. V. 109. P. 701–720.
52. **Flesch T., McCarthy C., Basn A., et al.** A new clean diesel technology: Demonstration of ULEV Emissions on a navistar diesel engine fueled with dimethyl ether // *Proc. of the Intern. Congress and Exposition, Detroit, Michigan, Feb. 27–Mar. 2 1995*. SAE Paper 950061.
53. **Tesner P. A., Shurupov S. V.** Some physico-chemical parameters of soot formation during pyrolysis of methane and methane-benzene mixtures // *Proc. Combust. Inst.* 1994. V. 25. P. 653–659.
54. **Tesner P. A., Shurupov S. V.** Some physico-chemical parameters of soot formation during pyrolysis of hydrocarbons // *Combust. Sci. Technol.* 1995. V. 105. P. 147–161.
55. **Tesner P. A., Shurupov S. V.** Soot formation during pyrolysis of naphthalene, anthracene and pyrene // *Combust. Sci. Technol.* 1997. V. 126. P. 139–152.
56. **Shurupov S. V., Tesner P. A.** Soot formation during isothermal pyrolysis of carbon tetrachloride and methane-carbon tetrachloride mixture // *Proc. Combust. Inst.* 1998. V. 27. P. 1581–1588.
57. **Shurupov S. V.** Particulate carbon formation from hydrocarbon mixtures // *Experim. Thermal and Fluid Sci.* 2000. V. 21. P. 26–32.
58. **Shurupov S. V.** Some factors that govern particulate carbon formation during pyrolysis of hydrocarbons // *Proc. Combust. Inst.* 2000. V. 28. P. 2507–2514.
59. **Homman K.-H., Wagner H. G.** Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames // *11th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburg: The Combust. Inst., 1967*. P. 371–379.
60. **Stein S. E., Fank A.** High temperature stabilities of hydrocarbons // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 3714–3725.
61. **Miller J. A., Melius C. E.** Kinetics and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels // *Combust. Flame*. 1992. V. 91. P. 21–39.
62. **Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K.** The formation of aromatics and PAH's in laminar flames // *Joint of Meeting of the British, German and French sections*. 1999. P. 7.
63. **Edwards C. E., Goix P. J.** Effect of fuel gas composition and excess air on VOC Emissions from technology // *Combust. Sci. Technol.* 1996. V. 116–117. P. 375.
64. **DOE/PERf Burner Data**. 1997.
65. **Власов П. А., Варнатц Ю.** Кинетическое моделирование сажеобразования при пиролизе различных алифатических и ароматических углеводородов в ударных трубах // *Хим. физика*. 2004. Т. 23, № 10. С. 39–46.
66. **Urmashv B. A., Mashan T. T., Kolesnikov B. Ya., Mansurov Z. A.** Experimental and teoretical investigation of low temperature PAH and soot formation on hydrocarbon flames // *18th Intern. Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, 2001, Seattle, Washington, USA*.
67. **Крестинин А. В., Кислов М. Б., Раевский А. В. и др.** К вопросу о механизме образования сажевых частиц // *Кинетика и катализ*. 2000. № 1. С. 102–111.
68. **Richter H., Howard J. B.** Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot — a review of chemical reaction pathways // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2000. V. 26. P. 565–608.
69. **Howard J. B.** Carbon addition and oxidation reactions in geterogeneous combustion and soot formation // *Proc. Combust. Inst.* 1990. V. 23. P. 1107–1127.
70. **Frenklach M.** Reaction mechanism of soot formation in flames // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 2027–2037.
71. **Harris S. J., Weiner A. M.** A picture of soot particle inception // *Proc. Combust. Inst.* 1988. V. 22. P. 333–342.
72. **Benish T. G., Lafleur A. L., Taghizadeh K., Howard J. B.** C₂H₂ and PAH as soot growth reactants in premixed C₂H₄-air flames // *Proc. Combust. Inst.* 1996. V. 26. P. 2319–2326.
73. **Macadam S., Beer J. M., Hoffmann A. B.** Soot surface growth by polycyclic aromatic hydrocarbon and acetylene addition // *Ibid.* P. 2295–2302.
74. **Kazakov A., Frenklach M.** On the relative contribution of acetylene and aromatics to soot particle surface growth // *Combust. Flame*. 1998. V. 112. P. 270–274.
75. **Ciajolo A., Barbella R., Tregrossi A., Bonfanti L.** Spectroscopic and compositional signatures of PAH-loaded mixtures in the soot inception region of a premixed ethylene flame // *Proc. Combust. Inst.* 1998. V. 27. P. 1481–1487.

76. Grieco W. J., Howard J. B., Rainey L. C., Vander Sande J. B. Fullerenic carbon in combustion-generated soot // *Carbon*. 2000. V. 38. P. 597–614.
77. Blevins L. G., Fletcher R. A., Benner B. A., et al. The existence of young soot in the exhaust of inverse diffusion flames // *Proc. Combust. Inst.* 2002. V. 29. P. 2325–2333.
78. Homann K.-H., Wagner H. Gg. Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames // *Proc. Combust. Inst.* 1967. V. 11. P. 371–379.
79. Richter H., Granata S., Green W. H., Howard J. B. Detailed modeling of PAH and soot formation in laminar preliminary mixture benzene/oxygen/argon at low pressure flame // *Proc. Combust. Inst.* 2004. V. 30. P. 1397–1405.
80. Wang H., Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // *Combust. Flame*. 1997. V. 110. P. 173–221.
81. Richter H., Grieco W. J., Howard J. B. Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes in premixed benzene flames // *Combust. Flame*. 1999. V. 119. P. 1–22.
82. Frenklach M., Wang H. Detailed mechanism and modelling of soot particle formation, soot formation in combustion, mechanism and models // *Soot Formation in Combustion* / H. Bakhorn (Ed.). (Springer Series in Chemical Physics; V. 59). Berlin: Springer Verlag, 1994, P. 165.
83. Pope C. J., Howard J. B. Simultaneous particle and molecule modeling (SPAMM): An approach for combining sectional aerosol equations and elementary gas-phase reactions // *Aerosol Sci. Technol.* 1997. V. 27. P. 73–94.
84. Krestinin A. Polyne model of soot formation process // *Proc. Combust. Inst.* 1998. V. 27. P. 1557–1563.
85. Hall R. J., Smooke M. D., Colket M. B. *Physical and Chemical Aspects of Combustion. A Tribute to Irvin Glassman / F. L. Dryer, R. F. Sawyer (Eds).* (Combustion Science and Technology Book Series; V. 4). Amsterdam: Gordon and Breach Sci. Publ., 1997. P. 189.
86. Donnet J.-B., Bansal R. C., Wang M.-J. *Carbon Black: Science and Technology*. Second ed. New York: Dekker, 1993.
87. Lafleur A. L., Taghizadeh K., Howard J. B., et al. Characterization of flame-generated C₁₀ to C₁₆₀ polycyclic aromatic hydrocarbons by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry with liquid introduction via heated nebulizer interface // *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.* 1996. V. 7. P. 276–286.
88. McKinnon J. T., Howard J. B. The roles of PAH and acetylene in soot nucleation and growth // *Proc. Combust. Inst.* 1992. V. 24. P. 965–971.
89. Grieco W. J., Lafleur A. L., Swallow K. C., et al. Fullerenes and PAH in low-pressure premixed benzene/oxygen flames // *Proc. Combust. Inst.* 1998. V. 27. P. 1669–1675.
90. Goel A., Hebgren P., Vander Sande J. B., Howard J. B. Combustion synthesis of fullerenes and fullerenic nanostructures // *Carbon*. 2002. V. 40. P. 177–182.
91. Wersborg B. L., Howard J. B., Williams G. C. Physical mechanisms in carbon formation in flames // *14th Symp. (Intern.) Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1973. P. 929.
92. Bonne U., Homann K. H., Wagner H. Gg. Carbon formation in premixed flames // *Proc. Combust. Inst.* 1965. V. 10. P. 503–512.
93. Штерн В. Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
94. Погосян М. Д., Симонян Т. Г., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. Закономерности тепловыделения и накопления радикалов в области холоднотемпературного и высокотемпературного окисления пропана. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1988.
95. Bohm H., Hesse D., Jander H., et al. The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames // *22nd Symp. (Intern.) on Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. P. 403–411.
96. Mansurov Z. A. Combustion, detonation, shock waves // *Proc. of the Zeldovich Memorial*. 1994. V. 2. P. 51–54.
97. Мансуров З. А., Меркулов А. А., Попов В. Т. и др. Образование ультрадисперсной сажи при горении метана в электрическом поле // *Химия твердого топлива*. 1994. № 3. С. 83–86.
98. Мансуров З. А., Тулеутаев Б. К., Попов В. Т. и др. Сажеобразование при низкотемпературном горении метана // *Физика горения и взрыва*. 1991. Т. 27, № 1. С. 42–45.
99. Mansurov Z. A. Cool sooting flames of hydrocarbons // *J. Thermal Sci.* 2001. V. 10, N 3. P. 269–280.
100. Mansurov Z. A., Pesterev V. I., et al. On polycyclic aromatic hydrocarbon formation in the soot flames of methane and propane // *Archivum Combustionis*. 1990. V. 10, N 1–4. P. 209–215.

Поступила в редакцию 19/IV 2005 г.