

ОБРАЗОВАНИЕ САЖИ ПРИ ГОРЕНИИ

П. А. Теснер

(Москва)

Интенсивное изучение физико-химических свойств сажи и ее образования при горении и при термическом разложении углеводов определяется следующими причинами:

1) сажа загрязняет окружающую среду, и при огромных масштабах сжигания органического топлива это загрязнение становится все значительней;

2) наличие сажи в пламени обеспечивает его высокое излучение, что широко используется для освещения, отопления многих промышленных и прежде всего металлургических печей;

3) сажа широко применяется во многих отраслях техники (для черных печатных красок и как активный наполнитель резины) и производится в огромных масштабах.

Литература по образованию сажи обобщена в ряде обзоров [1—5]. Физико-химические свойства сажи и связанная с этим большая литература рассмотрены в [6], а методы производства сажи в [7]. Имеющиеся в литературе до 1970 г. количественные данные по образованию сажи содержатся в [8].

В настоящее время можно считать общепринятым, что образование сажи — двухстадийный процесс: образование зародышей и рост частиц. При этом химический механизм этих процессов различен. В [8] обоснована физическая модель процесса, включающая разветвленный цепной процесс образования радикалов-зародышей, превращение радикалов-зародышей в минимальную частицу сажи и рост этой частицы за счет гетерогенной реакции разложения углеводов на ее поверхности. В настоящем обзоре рассмотрены работы, появившиеся в литературе за последние 10 лет, и сделана попытка их критически оценить с точки зрения этой модели.

Структура и кинетика роста частиц

Для изучения внутренней структуры сажевых частиц в [9] применена электронная микроскопия высокого разрешения. Это привело к существенному изменению сложившихся представлений, основанных на рентгенографических измерениях. Электронный микроскоп высокого разрешения показал, что сажевые частицы построены из изогнутых по сфере и расположенных на равном расстоянии друг от друга графитовых гексагональных сеток. При этом в большинстве случаев са-

жевые частицы имеют не один, а несколько центров роста, что отражает коагуляцию частиц на ранней стадии их образования.

В работах [10—14] изучался процесс образования пироуглерода из индивидуальных углеводородов и их смесей. При этом проводилось параллельное исследование кинетики процесса и структуры образующихся пленок пироуглерода. Это позволило построить простую кинетическую модель процесса: получение пироуглерода это двухстадийный процесс — образование на поверхности зародышей и их прорастание в плоскости с образованием графитовой гексагональной сетки мономолекулярной толщины. Рост графитовой сетки ограничивается встречей растущих навстречу друг другу кристаллитов. Поэтому средний размер кристаллита определяется соотношением скоростей образования зародышей и их прорастания. Образование зародышей и их прорастание происходит за счет молекул газовой фазы, механизм этих процессов неизвестен.

В настоящее время имеются достаточно надежные кинетические уравнения для образования пироуглерода из ряда углеводородов, а по уравнениям двухстадийной модели [12] возможно найти скорость для любой смеси углеводородов. При этом можно отметить следующее. Во-первых, кинетические уравнения для таких углеводородов, как метан и ацетилен, действительны в широком диапазоне температур. Например, для метана экспериментально доказана применимость одного уравнения в границах температур 650—1300°C. Во-вторых, с повышением температуры отношение констант скорости образования пироуглерода из ацетилена и метана уменьшается: так, при 700°C оно составляет $3,9 \cdot 10^3$, при 1200°C — 62 и при 1800°C — 3 [13]. В-третьих, скорость роста пироуглерода при росте молекулярного веса в гомологическом ряду углеводородов увеличивается, но это увеличение сравнительно невелико. Действительно, отношение скоростей для метана, этана, пропана составляет соответственно 1:5:5 [15], для ароматических (бензол, нафталин) — соответственно 1:5 [16].

Кинетика образования сажевых частиц

Ударные трубы. Ударная волна позволяет осуществить практически мгновенный нагрев углеводорода, поэтому они применялись в ряде работ. При этом разработаны весьма совершенные оптические методы исследования. В работах [17—19] исследовался пиролиз и образование сажи из бензола и ацетилена. При помощи хроматографического анализа подробно изучено образование промежуточных продуктов (метан, этилен, винилацетилен, диацетилен). Дисперсность и элементарный состав образующейся сажи исследовались на образцах, отбираемых из ударной трубы после опыта. Кроме того, найдены индукционные периоды сажеобразования при различных температурах. Показано, что при измерении времени реакции от 0,8 до 12 мс температура начала сажеобразования из бензола изменяется от 1660 до 1380°C. Авторы приводят уравнения для скорости исчезновения углеводорода и индукционного периода в зависимости от температуры и концентрации.

В работах [17—19] делается вывод, что образование сажи из бензола идет через конденсацию без разрушения бензольного кольца. При температуре выше 1800 K наблюдается разрушение бензольного кольца и образование ацетилена и его высших производных, но концентрация их невелика, и они не рассматриваются как промежуточные продукты. При образовании сажи из ацетилена наблюдается значительное образование сначала винилацетилена, а затем диацетилена. Содержание этих соединений проходит через максимум, поэтому они считаются промежуточными продуктами сажеобразования.

В работе [20] изучалось образование и коагуляция сажи при пиролизе различных углеводородов в ударной трубе при $T=1600\text{--}2300\text{ К}$. Наблюдение за получением сажи осуществлялось в падающей ударной волне как по поглощению, так и по рассеянию лазерного излучения с длиной волны 4880 и 6328 Å. Углеводороды разбавлялись аргоном в среднем в отношении 1:100, а атомная концентрация углерода в ударной волне составляла $2 \cdot 10^{17}$ атом/см³. Исследованы следующие ароматические углеводороды: бензол, толуол, этилбензол и инден. Кроме того, изучены ацетилен и ряд гидроароматических углеводородов (цикло-гекса-1,4-диен, циклогексан, циклогексен, гексагидроинден, транс-декалин).

Авторы [20] установили, что в температурном интервале 1700—1800 К за время порядка 3 мс все исследованные ароматические углеводороды практически целиком превращались в сажу. Сопоставление поглощения и рассеяния показало, что в начале процесса значительная часть поглощения излучения вызывается молекулами или радикалами газовой фазы, а не сажой. В [20] отмечено значительное снижение общего превращения ароматических молекул в сажу при $T > 1800\text{ К}$. Этот результат объясняется тем, что образование сажи может идти двумя разными путями: 1) прямой — через конденсацию ароматических молекул, 2) не прямой путь имеет две ступени (первая ступень — разрыв ароматических молекул с образованием низкомолекулярных соединений или радикалов, вторая — образование сажи из этих фрагментов). В подтверждение этой точки зрения авторы показали, что при пиролизе ацетилена, взятого в этой же атомной концентрации, что и ароматические соединения, образуется примерно на порядок меньше сажи.

Следует отметить, что в [20] обнаружено очень резкое ускорение процесса образования сажи из ацетилена, когда его концентрация была повышена в 3,5 и 5 раз по сравнению с концентрацией, принятой в сравнительных опытах с ароматическими углеводородами. Для индена при снижении концентрации в 5, 10 и 20 раз существенного изменения выхода сажи не обнаружено. Изучение процесса коагуляции сажевых частиц привело авторов к заключению, что эксперимент хорошо совпадает с теоретическим расчетом. Отношение экспериментальных результатов к теоретическому расчету составило в двух случаях 0,9 и 1,32.

В работе [21] изучалась сажа, образующаяся из смеси ацетилена с аргоном (5% ацетилена) в условиях отраженной ударной волны при времени реагирования 2 и 10 мс и температуре 1600—3300 К. Удельная поверхность сажи проходит через максимум, соответствующий температуре 2100 К. Наличие максимума объясняется тем, что повышение температуры реагирующего газа в условиях опытов осуществлялось в два этапа — сначала падающей, а затем отраженной ударными волнами. Если температура за падающей ударной волной достаточно высока, в газе до прихода отраженной ударной волны идут процессы полимеризации, и при достаточно высокой температуре образуется сажа. Поэтому в отраженной ударной волне образование происходит не из исходного ацетилена, а из смеси ацетилена с продуктами, получившимися в результате действия падающей волны. В этом случае наблюдается снижение удельной поверхности сажи, поэтому делается вывод, что наличие в смеси более тяжелых ацетиленовых углеводородов приводит к замедлению процесса образования зародышей сажевых частиц. Следовательно, скорость образования зародышей из ацетилена выше, чем из высших ацетиленовых углеводородов.

Плоское предварительно смешанное пламя. В работах [22, 23] изучалось образование сажи в плоском пламени богатых углеводород-

но-кислородных смесей. Горение осуществлялось под вакуумом, чтобы расширить зону сажеобразования. Для отбора проб сажи впервые применялся метод молекулярных пучков.

При этом методе тонкая струйка продуктов горения вытекает в вакуум ($\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.), где происходит их быстрое замораживание, и поток сажевых частиц осаждается на сетке объектодержателя электронного микроскопа. Кроме прямого измерения размеров и счета частиц в электронном микроскопе, образование сажи в пламени изучалось оптически по поглощению лазерного излучения. Газообразные продукты исследовались хроматографически и при помощи масс-спектрометра. Изучены пламена пропана, этилена, ацетилен и бензола при давлении 20—60 мм рт. ст.

В [22, 23] исследовались главным образом углеводородные промежуточные продукты, которые появляются перед зоной образования сажевых частиц. Последняя характеризуется желтым свечением и начинается на расстоянии 1,5 см от горелки. Для всех алифатических углеводородов получена сходная картина. Некоторое отличие показал лишь бензол, промежуточные продукты которого содержат больше ароматических соединений с конденсированными кольцами. По мнению авторов, бензол имеет большую тенденцию к образованию сажи, чем другие углеводороды, но принципиального отличия в составе промежуточных продуктов не обнаружено. Основной вывод работ [22, 23]: появлению сажевых частиц предшествует образование все более тяжелых углеводородных молекул. Обнаружены углеводороды с атомной массой до 500 ед. Полученные результаты обобщены в обзорной статье [24].

Для исследования ацетилено-кислородного пламени при давлении 20 мм рт. ст. в [25—27] применена описанная выше, но значительно усовершенствованная методика. Во-первых, было улучшено электронно-микроскопическое исследование сажи, в результате чего размер минимальных измеряемых частиц понизился с 40 до 15 Å. Во-вторых, оптические измерения дополнились измерением рассеяния лазерного излучения. Кроме того, исследовалась степень электрической заряженности сажевых частиц и их коагуляция. Найдено, что в начальной стадии происходит ускорение процесса образования сажевых частиц. Этот результат тем более значителен, что ускорение наблюдается несмотря на то, что температура продуктов горения уменьшается по высоте пламени.

Авторами делается заключение, что образованию сажевых частиц предшествует появление тяжелых углеводородных молекул. Эти молекулы, или радикалы, вызывают поглощение излучения еще до начала образования сажевых частиц. На основании измерений концентрации заряженных частиц авторами делается вывод, что в образовании и росте сажевых частиц участвуют положительно заряженные молекулы углеводородов, и предлагается механизм этого процесса. При исследовании сажеобразования наблюдалось его резкое ускорение при незначительном повышении давления, повышении отношения топливо — кислород и при понижении температуры за счет снижения расхода горючей смеси, поэтому сделан вывод, что образование сажи — цепной процесс.

Сажеобразование в плоском пламени смеси метан — кислород при атмосферном давлении рассматривалось в [28—30]. В работе [28] изучен состав продуктов горения и концентрация в них сажи в зависимости от отношения $\text{CН}_4/\text{O}_2$ (в пределах 0,9—1,47) и расстояния от горелки. Рассмотрен элементарный состав сажи и содержание в ней летучих веществ, но дисперсность сажи не исследовалась. Концентрация сажи измерялась при помощи ее улавливания бронзовым пористым фильтром.

В [30] образование сажевых частиц и их коагуляция исследовались при помощи поглощения и рассеяния ксеноновой лампы, а также лазерного излучения с длиной волны $5145 \text{ \AA}$. Эти результаты показывают, что первой ступенью образования сажи в метано-кислородном пламени является образование ацетилена. Бензол, полициклические ароматические углеводороды и полиацетилены появляются после достижения максимальной концентрации ацетилена. Обсуждая свои результаты с точки зрения промежуточных продуктов, ответственных за образование сажи и рост частиц, авторы не делают каких-либо выводов, отличных от выводов работ [22—24]. Найдено, что скорость роста частиц увеличивается вместе с отношением ацетилен/кислород (R) и составляет $0,8 \text{ \AA/мс}$ при $R=0,95$ и $4 \text{ \AA/мс}$ — при $R=1,27$, несмотря на то, что увеличение этого отношения сопровождается уменьшением максимальной температуры пламени с 1860 К при $R=0,95$ до 1680 К при $R=1,27$. Изучение коагуляции сажевых частиц показало, что эффективная константа коагуляции повышается от $8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ при $R=0,95$ до $7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$ при $R=1,27$. Значение константы при $R=0,95$ практически совпадает с теоретически рассчитанной величиной, а при $R=1,27$ — в 15 раз больше теоретической.

Математические модели. Выяснение основных физических закономерностей процесса образования сажи дало основание для построения математических моделей этого процесса. Первой была модель Гилязетдинова [31]. Решены кинетические уравнения образования зародышей, роста и коагуляции частиц и получены выражения для скорости и энергии активации этих процессов. В [32] на базе экспериментального исследования образования сажи из ряда ароматических углеводородов при их смешении с горячими продуктами горения с применением полученных уравнений найдены энергии активации. Для интервала температур $1500\text{—}2200 \text{ К}$ энергия активации образования зародышей для бензола и толуола составляет 103 ккал/моль , что близко к энергии отрыва атома водорода от бензольного кольца.

Энергия активации процесса роста частиц жидкого сырья для производства сажи составляет 25 ккал/моль . Отметим, что в [31] впервые обращено внимание на важность учета коагуляции частиц: благодаря коагуляции в процессе сажеобразования в потоке происходит уменьшение общего числа частиц, и число начальных зародышей превышает число частиц примерно на два порядка. В [33] рассмотрено влияние теплообмена на процесс образования сажи при микродиффузионном горении распыленного жидкого сырья и показано влияние размера капель.

Модель, основанную на представлениях об образовании углеродного пара и углеродных радикалов при биомолекулярном соударении молекул углеводородов, предложена в [34]. При этом зародыши сажевых частиц образуются за счет конденсации. Результаты расчета удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными.

В [35] рассматривается образование сажи из метана. Эта модель интересна тем, что построена из уравнений химической кинетики, причем для расчета приняты экспериментальные значения констант этих уравнений. На основании оценки критического размера зародыша по уравнению Кельвина делается заключение, что он может содержать лишь несколько атомов углерода. В качестве возможных частиц-зародышей принимаются следующие: C_2 , C_3 , C_2H . Рост частиц рассматривается не как гетерогенная химическая реакция, а как коагуляция указанных активных частиц на поверхности растущей частицы. При этом предполагается, что каждый удар частицы приводит к акту реакции. Кроме коагуляции активных частиц в схеме рассматривается также коагуляция растущих частиц. Полуколичественное сравнение

расчетов по предлагаемой модели с экспериментом показывает, что в качестве зародышей сажевых частиц могут быть приняты C_2 и C_2H , а в качестве растущих частиц — молекулы ацетилена.

Модель [36] представляет собой попытку учесть все известные особенности физической модели процесса. Исследован разветвленный процесс возникновения зародышей-радикалов, их рост и гибель, гетерогенный рост частиц. В результате сопоставления расчета с экспериментом найдены оптимальные значения заложенных в схему кинетических констант. Для бензола энергия активации образования радикалов-зародышей, образования из них минимальных частиц и роста последних соответственно равны 116, 30 и 6—9 ккал/моль. Расчет показывает также, что из-за гибели радикалов-зародышей на поверхности частиц число их на 2—3 порядка выше числа сажевых частиц.

Физическая модель образования сажевых частиц предложена в [37]. Зародышами сажевых частиц здесь являются положительно заряженные ионы, на которых идет гетерогенный рост и которые сохраняют свой заряд, препятствующий их агломерации, до достижения некоторого критического размера. При достижении этого размера начинается коагуляция, приводящая к образованию сферических частиц. Структурная модель образования сажевых частиц и бензопирена [38] предполагает взаимосвязь этих двух процессов.

Другие методы исследования. Изучение образования сажи из бензола при смешении его с продуктами полного горения при 1500 К проведено в [39]. При этом получены результаты, близкие к описанным в [8]. Измерены также индукционные периоды сажеобразования и конечные концентрации сажевых частиц. Оказалось, что последняя величина не зависит от начальной концентрации бензола.

Кинетика образования сажевых частиц и пироуглерода при термическом разложении метана при 1200—1450°C изучалась в работе [40]. Пробы сажи и газа отбирались по длине реакционной зоны и исследовались при помощи электронного микроскопа и хроматографа. Найдены экспериментальные значения образования сажевых частиц и слоя пироуглерода на стенках реактора. На базе кинетических констант скорости образования пироуглерода рассчитана скорость образования сажевых частиц. Экспериментальные значения скорости оказались на 1—2 порядка выше расчетных. Это расхождение объясняется ускоряющим действием зародышей сажевых частиц, которые гибнут на их поверхности, а ускорение — тем, что зародыши сажевых частиц на поверхности действуют так же, как зародыши кристаллитов, лимитирующих рост пироуглерода на поверхности.

При исследовании дисперсности сажи, получающейся при взрыве ацетилена с добавками бензола в бомбе постоянного давления, обнаружено [41], что небольшие добавки бензола приводят к повышению дисперсности сажи. Этот результат объясняется тем, что зародыши сажевых частиц образуются независимо как из ацетилена, так и из бензола.

В работе [42] измерялась температура по длине реактора. Показано, что при термическом разложении метана в потоке наблюдаются эндотермические процессы в начале реакционной зоны и экзотермические — в конце. Авторы пришли к заключению, что это является доказательством возникновения из метана радикалов и их экзотермического взаимодействия с образованием «молодой» сажи. Следует отметить, что авторы в своем теоретическом анализе не учли получения ацетилена в начале процесса и его разложения в конце. Надо думать, что наблюдаемый эффект вызван не радикалами, а ацетиленом, концентрация которого на 3—4 порядка выше концентрации радикалов.

Образование сажи при термическом разложении бензола в смеси с азотом рассматривалось в [43—45]. Обнаружено, что концентрация сажевых частиц в выходящем из реакционного пространства газе зависит от температуры, но не зависит от концентрации бензола и времени контакта. Этот результат привел авторов к заключению, что образование сажевых частиц происходит через жидкие капли, которые конденсируются из макромолекул, получающихся при полимеризации бензола. Образование капель происходит при достижении необходимого пересыщения и приводит к резкому падению концентрации макромолекул, чем и объясняется прекращение образования новых частиц. Сажевые частицы, по мнению авторов, возникают из жидких капель в результате дегидрирования, а рост сажевых частиц идет за счет коагуляции макромолекул на сажевых частицах. Следует, однако, указать, что минимальное время реакции в условиях описанных опытов в 5 раз больше времени образования частиц. Поэтому экспериментальные данные относятся только к процессу роста уже образовавшихся частиц.

В работах [46, 47] ставится вопрос: не являются ли жидкие капли, из которых образуют сажевые частицы, жидкими кристаллами.

Образование сажи в различных процессах горения

В [48] исследовалось турбулентное диффузионное пламя ацетилена в воздухе измерением рассеяния света частицами сажи в объеме пламени порядка $0,05 \text{ см}^3$. Обнаружен пульсирующий характер сажевого аэрозоля, который объясняется образованием сажи в турбулентных молях газа. Показано, что из сажи получают агломераты размером порядка $5000 \text{ \AA}$, которые растут по высоте факела. Развитие и сгорание молей газа может быть прослежено при наблюдении за сажей.

Решающее значение в образовании сажи в факеле распыленного жидкого топлива [49] имеет относительная скорость жидких капель и воздуха. При достижении критического значения этого отношения пламя вокруг жидкой частицы срывается, и сажеобразование резко падает. При разбавлении воздуха азотом или двуокисью углерода или при рециркуляции продуктов горения сажеобразование также резко уменьшается.

Условия образования сажи при горении различных углеводородов в реакторе идеального смешения рассматривались в [50]. Найдено критическое значение отношения O/C , соответствующее началу образования сажи. Это отношение ниже получающегося в условиях бунзеновской горелки, но значительно выше отношения, соответствующего термодинамическому равновесию.

В работе [51] при изучении диффузионного ламинарного пламени типа факела Бурка — Шумана обнаружено, что появление сажи в диффузионном факеле существенно зависит от физических условий осуществления реакции. В ряде случаев физические условия могут настолько доминировать, что сажеобразование наступает при одних и тех же параметрах при горении самых различных углеводородов.

В ряде работ исследовалось сажеобразование в дизельных двигателях [52—54]. Установлено, что, несмотря на избыток воздуха при горении топлива, сажа не успевает сгорать, и отработанные газы содержат ее в значительном количестве. Выбрасываемая сажа имеет высокую дисперсность (средний диаметр частиц $200\text{—}300 \text{ \AA}$), а сажевый аэрозоль — характерную хлопьевидную структуру.

В [55, 56] рассматривалось нормальное горение ацетилена в условиях бомбы постоянного давления. Исследована сажа, получающаяся при различных давлениях, и показано, что основной химической реакцией горения является гетерогенная реакция разложения ацетилена на поверхности сажевых частиц. Выведено уравнение для нормальной скорости горения, учитывающее гетерогенную реакцию, и получено удовлетворительное согласие с экспериментом.

Сажеобразование при детонации ацетилена изучалось в [57]. Найдено, что основной реакцией, определяющей выделение энергии, является гетерогенная реакция разложения ацетилена. При этом относительно широкий фронт зоны детонации объясняется медленностью этой реакции. В работе на основании кинетических констант гетерогенной реакции ацетилена определено суммарное время химической реакции, которое по порядку совпало с экспериментальной величиной.

Обсуждение

В последнее время получен большой объем качественной информации, что позволило значительно глубже понять детали процесса. Этот успех достигнут в значительной мере за счет применения новых методов исследования, таких как электронная микроскопия высокого разрешения, ударные трубы и оптические методы, основанные на излучении поглощения и рассеяния лазерного излучения на сажевом аэрозоле.

Выясним, какие физические и физико-химические закономерности установлены достаточно надежно и как выглядит сегодня физическая модель сажеобразования.

Новые данные о структуре сажевой частицы заставляют по-иному решать старый вопрос о том, является ли сажа аморфным или же кристаллическим веществом. Ясно, что это не аморфное вещество, так как частица имеет определенную и достаточно совершенную структуру. Но это и не кристаллическое вещество, поскольку структура не имеет идеального порядка. По-видимому, надо примириться с таким представлением, что сажу нельзя отнести ни к тому, ни к другому классу веществ. Что касается кинетики роста частиц, то наиболее важен здесь вывод о том, что основные строительные блоки для роста сажевых частиц есть молекулы самых простых углеводов: это прежде всего ацетилен и отчасти метан. Процесс роста лимитируется химической кинетикой и значительно ускоряется зародышами сажевых частиц, гибнущими на растущей поверхности. Следует особенно подчеркнуть, что вклад в процесс роста молекул более тяжелых углеводов незначителен. Это объясняется тем, что в любом гомологическом ряду углеводов увеличение молекулярного веса приводит лишь к незначительному увеличению скорости гетерогенной реакции образования углерода, а концентрация более тяжелых молекул в пламени значительно меньше, чем легких.

В вопросе о процессе образования зародышей достигнута меньшая ясность, но тем не менее и здесь имеется значительный прогресс. Необходимо также отметить, что не все авторы, обсуждая свои результаты, учитывают, что образование сажи — процесс двухстадийный, и химический механизм, и кинетика образования зародышей и роста частиц существенно различны. Тем не менее постараемся вести обсуждение результатов только с позиций двухстадийного процесса. При этом будем учитывать, что, каков бы ни был механизм возникновения зародышей, рост частиц во всех случаях представляет гетерогенную реакцию, в которой участвуют все молекулы углеводов, находящиеся в контакте с растущей поверхностью.

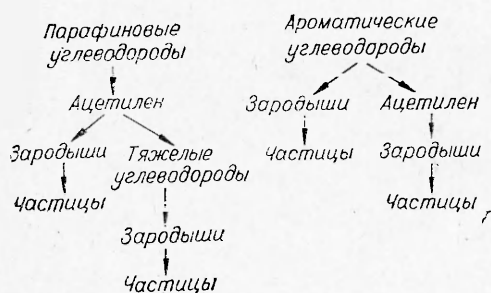
Прежде всего обратим внимание на следующее. В работах [8, с. 117; 20, 21], выполненных разными методами, авторы пришли к заключению, что образование зародышей может идти двумя различными путями. В [8, 21] изучалось получение сажи из ацетилена и показано, что возможно образование зародышей или прямо из молекул ацетилена, или из более сложных молекул, которые возникают в результате полимеризации. В работе [20] обнаружено, что сажа может возникать двумя путями — либо прямо из молекул ароматических углеводородов, либо из более мелких молекул, образующихся при разрыве ароматических колец. Во всех упомянутых работах показано, хотя бы качественно, что скорость процесса по обоим путям различна. Следует отметить также результаты работы [41], в которой показано, что зародыши сажевых частиц могут возникать как из молекул бензола, так и из молекул ацетилена. Тот или иной путь реакции зависит от условий протекания процесса и прежде всего от температуры и концентрации углеводорода.

Действительно, по данным [20], переход от полимеризации к деструкции, сопровождающийся резким снижением скорости суммарного процесса при концентрации углерода $2 \cdot 10^{17}$ атом/см³, происходит при 1800 К. При большей концентрации ацетилена (10^{18} атом/см³) скорость образования сажи резко возрастает и, следовательно, изменение механизма не приводит к изменению скорости процесса. Вероятно, именно более высокой концентрацией бензола в опытах [17] (выше 10^{18} атом/см³) можно объяснить то, что эти авторы не получили эффекта, наблюдаемого Грахамом и другими, несмотря на то, что при температуре выше 1800 К наблюдается разрушение бензольного кольца и быстрое увеличение выхода ацетилена.

Сопоставим результаты исследований образования сажи в продуктах горения богатых, предварительно смешанных пламен при давлении 20 мм рт. ст. и 1 атм. Продукты горения этих двух пламен весьма схожи. Несмотря на то, что при атмосферном давлении осуществлялось горение смеси метан — кислород, а при давлении 20 мм рт. ст. — смеси ацетилен — кислород, состав продуктов горения после кислородной зоны отличается мало: основным углеводородным компонентом является ацетилен. Тем не менее картина процесса в обоих случаях совершенно различна.

При низком давлении показано, что возникновению сажевых частиц предшествует образование тяжелых углеводородов. Однако этот вывод, правильный при низком давлении, нельзя рассматривать как универсальный. Действительно, эксперимент при $p=1$ атм убедительно показывает, что сажа образуется из ацетилена. Более тяжелые ацетиленовые углеводороды и полициклическая ароматика появляются позднее основной массы сажевых частиц. Основная масса сажевых частиц образуется до высоты пламени 5 мм, тогда как максимальная концентрация углеводородов C_4 — C_6 достигается при высоте примерно 8 мм, а для полициклической ароматики — примерно 10 мм. Наблюдаемое различие процессов при атмосферном давлении и вакууме иллюстрирует так же, как и результаты рассмотренных выше работ [36], два возможных пути процесса возникновения зародышей: прямо из молекул ацетилена или через стадию образования больших молекул. Однако очень важно подчеркнуть, что как в том, так и в другом случае отмечается резкое ускорение — наблюдается как бы разветвленный цепной процесс.

Таким образом, можно констатировать, что представление о том, что появление зародышей сажевых частиц имеет природу цепного разветвленного процесса, получило дальнейшее экспериментальное подтверждение. Связанное с этим наличие сажеобразования может объяснить различие механизмов при разном парциальном давлении



ацетилена. Можно полагать, что при низком давлении ацетилена, несмотря даже на более высокую температуру, не достигается пороговая концентрация и не может осуществиться цепной процесс образования зародышей из молекул ацетилена. Зародыши возникают только из более тяжелых углеводородных молекул, которые получают из ацетилена в результате полимеризации

или, вернее, дегидроконденсации. Полученный в работе [30] результат, заключающийся в том, что при увеличении отношения $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$, несмотря на уменьшение температуры, растет максимальная концентрация частиц, не находит объяснения. Для нормальной химической кинетики это непонятно. Возможно, что это определяется спецификой цепного разветвленного процесса.

Итак, возникновение радикалов-зародышей можно изобразить схемой (см. рисунок) отдельно для ароматических и парафиновых углеводородов. Тот или другой путь реакции определяется температурой и парциальным давлением углеводорода. При этом надо добавить, что под зародышами здесь понимаются обогащенные углеродом радикалы, причем возникновение их имеет характер разветвленного процесса. Образование зародышей возможно прямо из ароматических и полиацетиленовых молекул, но основным промежуточным соединением, приводящим как к возникновению зародышей, так и к росту частиц, является ацетилен. Следовательно, идея, восходящая еще к Бертло, о том, что образование сажи идет через ацетилен, в основном правильна.

О природе зародышей и молекулярном механизме разветвления известно очень мало. Можно лишь отметить следующее. Полученные в [32, 39] высокие значения энергии активации для образования зародышей подтверждают положенное в основу двухстадийной модели представление о том, что зародыши — это радикалы. Кроме того, зародышами могут быть радикалы C_2 и C_2H [35]. Что касается разветвления, приводящего к ускорению образования частиц, то можно предположить, что оно идет на уровне радикалов даже при механизме, требующем полимеризации. Действительно, представить себе цепное разветвление с участием стабильных молекул, по-видимому, невозможно.

По поводу так называемой капельной теории [5], возрожденной работами [43, 44], то прежде всего можно выразить удивление живучести этой, с самого начала ничем экспериментально не подтвержденной, идеи. Во-первых, никому не известны высокомолекулярные углеводороды, которые могут даже короткое время существовать в виде жидких капель при температуре порядка 1500 К. Во-вторых, трудно себе представить, чтобы в результате пиролиза и дегидрирования жидких капель могла образоваться такая плотная, непористая и совершенная структура, которой обладают сажевые частицы. Дополнительные доводы против возможности такого механизма приведены в [35], где сценочными расчетами показано, что капли при конденсации могут содержать несколько атомов углерода, а такие «капли» не имеют физического смысла.

Что касается наблюдаемой в работах [43, 44] независимости концентрации сажи от времени пребывания и концентрации бензола, то этот эффект может быть объяснен другими причинами, в частности гибелью зародышей на поверхности частиц. Однако в работе [30] это наблюдение в условиях горения не подтвердилось.

Значительным прогрессом в работах последнего времени является экспериментальное изучение коагуляции сажевых частиц, выполненное в [20, 25, 30]. Коагуляция на ранних стадиях образования частиц приводит к гибели зародышей, затем к укрупнению частиц, т. е. к образованию так называемой структуры.

По поводу рассмотренных выше математических моделей следует заметить следующее. Конечно, создание хорошей математической модели очень заманчиво, однако степень совершенства модели можно оценить только по сопоставлению расчета с экспериментом. Правда, все авторы, как правило, считают, что расчеты хорошо совпадают с экспериментом, но к этому утверждению надо относиться осторожно, так как надежный эксперимент, который можно было бы положить в основу такой проверки, отсутствует. Главная трудность в осуществлении такого эксперимента — создание изотермических условий. Наиболее надежный путь его осуществления — это, по-видимому, применение ударных труб.

Работы по изучению образования сажи в различных процессах горения имеют большое значение, так как дают информацию о путях борьбы с дымом. Кроме того, в ряде случаев (например, при горении ацетилена) сажеобразование является процессом, непосредственно связанным с самим горением. В связи с большой угрозой загрязнения воздушного бассейна при работах дизельных двигателей дальнейшее изучение сажеобразования в этом процессе имеет большое значение. По-видимому, имеет место сажеобразование при ламинарном горении отдельных капель жидкого сырья, о чем качественно говорит хлопьевидная структура сажевого аэрозоля.

*Поступила в редакцию
21/IX 1978*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Гейдон, Г. Вольфгард. Пламя, его структура, излучение и температура. М., Металлургиздат, 1959.
2. A. G. Gaydon, H. G. Wolfhard. Flames, their structure, radiation and temperature. Chapman and Hall, 1970.
3. Г. Б. Пальмер, И. Ф. Кюллис. — В сб.: Химические и физические свойства углерода. Под ред. Ф. Уокера. М., «Мир», 1969, с. 226.
4. А. Д. Кокурин. — В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1975, с. 217.
5. В. Г. Кнорре, П. А. Теснер. — В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1975, с. 58.
6. К. А. Печковская. Сажа как усилитель каучука. М., «Химия», 1968.
7. В. П. Зуев, В. В. Михайлов. Производство сажи. М., «Химия», 1970.
8. П. А. Теснер. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М., «Химия», 1972.
9. P. A. Marsh, A. Voet a. o. Carbon, 1971, 9, 797.
10. П. А. Теснер, А. Е. Городецкий, Т. В. Текунова. ХТТ, 1975, 5, 118.
11. П. А. Теснер, Н. Б. Головина и др. ХТТ, 1976, 1, 129.
12. П. А. Теснер, А. Е. Городецкий и др. Докл. АН СССР, 1977, 235, 2, 410.
13. Э. Ф. Арефьева, И. С. Рафалькес, П. А. Теснер. ХТТ, 1977, 5, 131.
14. Э. Ф. Арефьева, Т. Д. Снегирева. ЖФХ, 1977, 51, 12.
15. Е. В. Денисевич, П. А. Теснер. Докл. АН СССР, 1973, 212, 660.
16. Е. В. Денисевич, И. С. Рафалькес, П. А. Теснер. ЖФХ, 1977, 51, 12.
17. И. Л. Марьясин, З. А. Набутовский. Кинетика и катализ, 1969, 10, 983.
18. И. Л. Марьясин, З. А. Набутовский. Кинетика и катализ, 1970, 11, 856.
19. И. Л. Марьясин, З. А. Набутовский. ХТТ, 1972, 4, 127.
20. S. C. Graham, Y. B. Homer, J. L. J. Rosenfeld. Proc. Roy. Soc. Lond., 1975, A344, 259.
21. П. А. Теснер, В. Г. Кнорре и др. ФГВ, 1976, 13, 5, 724.
22. H. Bonne, K. H. Homann, H. G. Wagner. 10-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1965, p. 503.

23. K. H. Homann, H. G. Wagner. 11-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1967, p. 371.
24. K. H. Homann. Comb. and Flame, 1967, **11**, 265.
25. B. L. Wersborg, J. B. Howard, G. C. Williams. 14-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1973, p. 929.
26. B. L. Wersborg, A. C. Jeung, J. B. Howard. 15-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1975, p. 1439.
27. B. L. Wersborg, L. K. Fox, J. B. Howard. Comb. and Flame, 1975, **24**, 1.
28. A. D. Lorenzo, S. Masi. Termotecnica, 1975, **29**, 590.
29. A. D'Alessio, A. D. Lorenzo a. o. 14-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1973, p. 941.
30. A. D'Alessio, A. D. Lorenzo a. o. 15-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1975, p. 1427.
31. Л. П. Гилязетдинов. ЖФХ, 1970, **44**, 1828.
32. Л. П. Гилязетдинов. ХТТ, 1972, **3**, 103.
33. Л. П. Гилязетдинов. ЖТФ, 1972, **46**, 816.
34. И. И. Самхан, Ю. В. Цветков и др. Коллоидный журнал, 1971, **33**, 885.
35. D. E. Jenson. Proc. Soc. L., 1974, **A338**, 375.
36. В. Ф. Суровикин. ХТТ, 1976, **1**, 111.
37. J. B. Howard. 12-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1969, p. 877.
38. Н. В. Лавров. ХТТ, 1976, **2**, 100.
39. В. Ф. Суровикин, А. В. Рогов, Л. В. Вершинин. ФГВ, 1975, **11**, **2**, 233.
40. П. А. Теснер, Э. Ф. Арефьева.— В сб.: Промысловая и заводская обработка природного газа. Под ред. О. Ф. Худякова. М., ВНИИГАЗ, 1976, с. 183.
41. В. Г. Кнорре, М. С. Копылов и др.— В сб.: Промысловая и заводская обработка природного газа. Под ред. О. Ф. Худякова. М., ВНИИГАЗ, 1976, с. 195.
42. А. Г. Морозова, Р. Г. Аварбэ и др. Докл. АН СССР, 1975, **221**, 139.
43. G. Prado, J. Lahaye. J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biolog., 1973, **70**, 1678.
44. G. Prado, J. Lahaye. J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biolog., 1975, **72**, 483.
45. J. Lahaye, G. Prado, J. B. Donnet. Carbon, 1974, **12**, 27.
46. H. Marsh. Carbon, 1973, **11**, 254.
47. J. B. Donnet, J. Lahaye a. o. Carbon, 1974, **12**, 212.
48. B. F. Magnussen. 15-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1975, p. 1415.
49. A. Sjogren. 14-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1973, p. 919.
50. F. J. Wright. 12-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1969, p. 867.
51. J. M. Jones, J. L. J. Rosenfeld. Comb. and Flame, 1972, **19**, 427.
52. Ф. Ф. Магульский. Токсичность двигателей внутреннего сгорания и пути ее снижения. М., изд. НИИАВТОпром, 1966, с. 206.
53. J. M. Khan, C. H. T. Wang, B. E. Langridge. Comb. and Flame, 1971, **17**, 409.
54. М. М. Вихерт, А. П. Кратко и др. Автомобильная промышленность, 1975, **10**, 8.
55. Э. А. Грановский, В. Г. Кнорре и др. ФГВ, 1974, **10**, **3**, 383.
56. Э. А. Грановский, В. Г. Кнорре, П. А. Теснер. ФГВ, 1976, **12**, **5**, 919.
57. В. Г. Кнорре, М. С. Копылов, П. А. Теснер. ФГВ, 1977, **13**, 6.
58. W. G. Parker, H. G. Wolfhard. J. Chem. Soc., 1950, 2038.

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАЗВЕТВЛЕНИЯ НА ФОТОИНИЦИИРУЕМЫЙ ВЗРЫВ СМЕСЕЙ $F_2 + H_2(D_2)$

Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев

(Черноголовка)

В работе [1] представлены результаты количественного исследования реакции $F_2 + D_2$, инициированной фотоимпульсом, дано параметрическое описание процесса взрыва до не слишком больших глубин превращения реагентов на основе схемы реакции, включающей четыре наиболее быстрых процесса:

