

## Глава 5

# ОБРАЗОВАНИЕ САЖИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ФУЛЛЕРЕНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЕВОДОРОДА

З.А. Мансуров

Институт проблем горения.  
Казахстан, 050012, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172.

---

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

Ключевые слова: **сажеобразование, ПЩАУ, фуллерены, горение, нанотрубки**

### 1. Введение.

Исследования физико-химических свойств сажи и процессов, происходящих в пламени при сажеобразовании, объект многочисленных исследований на протяжении более 100 лет [1, 2] и не теряют своего значения и актуальности по настоящее время. Это определяется следующими причинами: во-первых, сажа производится в огромных масштабах и широко применяется во многих отраслях промышленности как активный наполнитель при производстве резины (например, 60 % массы резиновой покрышки приходится на сажу) и при изготовлении краски для полиграфической печати; во-вторых, сажа является канцерогенным загрязнителем окружающей среды при сжигании углеводородного топлива в энергетических установках [2, 3]. Параллельно с сажеобразованием в процессе горения образуются фуллерены, нанотрубки и механизм их образования конкурирует с механизмом сажеобразования [4, 5]. Знание условий и механизмов формирования сажи, фуллеренов, нанотрубок в пламени, позволит, меняя условия горения, смещать процессы в сторону преимущественного образования частиц сажи, либо фуллеренов или нанотрубок.

Природа сажи остается предметом интенсивных исследований как в рамках физики и химии различных форм твердого углерода, так и для объяснения ряда фундаментальных явлений, имеющих место в конденсированных средах с различным масштабом структурного упорядочения. Изучение структуры сажистых пламен дает ценную информацию о химических и физических процессах происходящих до и во время сажеобразования.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по процессам сажеобразования и предложены различные феноменологические модели [6-11] несмотря на это, все еще остается много неясностей в механизме сажеобразования. Даже в простых случаях, например, гомогенного 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 с молекулярной массой 16 а.е.м. в частицы сажи с молекулярной массой более  $10^6$  а.е.м., составляет  $10^{-4} \div 10^{-2}$  с).

Исследование образования и окисления сажи имеет особое значение по нескольким причинам. С одной стороны, сажа – промышленный продукт, который производится в мировом масштабе в количестве  $10^7$  тонн 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 [12]. 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.

В [13] изучено образование сажи и ее свойства в ламинарных диффузионных пламенах в экспериментах, выполненных в условиях микрогравитации в течение трех полетов космического шатла Колумбия (полеты STS-83, 94 и 107). Эксперименты проведены с этилен- и пропан-воздушными пламенами при давлении 35-100 кПа.

Являясь важным технологическим сырьем, сажа производится в промышленных масштабах различными способами [14]. Для получения сажи, в основном, используется метод термического разложения при сжигании с недостатком кислорода жидких и газообразных углеводородов при температурах  $\sim 1500^\circ\text{C}$  с последующим быстрым охлаждением продуктов разложения. Такая сажа состоит из отдельных замкнутых частиц, где первичными являются шаровые глобулы диаметром от 9 до 600 нм, которые способны химически связываться друг с другом и образовывать вторичную структуру, объединяясь в агрегаты типа линейных ветвящихся цепочек, спиралей, гроздей, так называемые фрактальные кластеры. Величина частиц сажи, удельная поверхность и степень структурированности (т.е. разветвленность сажевых цепочек) зависят от условий ее образования [15-17]. Форма частиц большинства видов сажи близка к сферической. Однако микрокристаллиты в сажевой частице расположены неупорядоченно и выходят на поверхность под различными углами, вследствие этого поверхность сажи весьма неоднородна. На ней могут находиться свободные валентные связи атомов углерода, боковые цепи насыщенных и ненасыщенных углеводородов и соединения, содержащие кислород и серу.

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

## 2. Феноменология сажеобразования

Вид топлива, температура горения, давление в системе, соотношение горючего и окислителя являются определяющими при сажеобразовании. По законам термодинамики в предварительно перемешанной топливно-воздушной системе при нормальной температуре пламени твердый углерод должен появиться при соотношении горючего к окислителю (отношение атомов углерода к кислороду)  $C/O \approx 1,0$  [7], что не всегда соблюдается. Образование сажи начинается, за исключением процесса детонации, при отношениях  $C/O$ , которые явно меньше единицы и зависят от вида топлива и температуры [7, 8]. Установлено, что большинство пламен в бунзеновской горелки, за исключением  $C_2H_2$  - воздух, выделяют сажу на вершине конуса. Различные значения  $(C/O)_{cr}$  порога сажеобразования в горелках двух типов (бунзеновская горелка и горелка плоского пламени) обусловлены различием процессов образования полиячеистого пламени и различием температур (табл. 1). Результаты показывают, что сажеобразование контролируется кинетикой и происходит в пламенах при окислении. При этом не наблюдается различия в составе послепламенных газов при горении смеси при отношении  $C/O$  немного ниже пороговых значений сажеобразования, и смеси 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 высших углеводородов.

Пороги сажеобразования зависят от температуры и давления [18]. При этом установлено, 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 стехиометрической смеси ( $C/O = 0,33$  для смеси  $C_2H_4$  - воздух). В более низкотемпературной области наблюдаются 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 Н/С 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. С увеличением избытка углерода сверх соответствующих порогов сажеобразования наблюдается значительный рост доли конечного объема сажи, и растет эффективность его перехода в сажу для различных топлив.

Таблица 1.

Порог сажеобразования  $(C/O)_{cr}$  для перемешанных пламен  
( $\rho = 1$  бар,  $t = 293$  К) [7, 8]

	$(C/O)_{cr}$	
	Бунзеновская горелка	Плоское пламя
$C_2H_6$ – воздух	0.48	0.47
$C_3H_8$ – воздух	0.47	0.531*
$C_3H_8$ – $O_2$	–	0.671*
$C_2H_4$ – воздух	0.6	0.62
$C_2H_4$ – $O_2$	–	0.7
$C_4H_8$ – воздух	0.48	–
$C_6H_6$ – воздух	0.57	0.621*
Метилнафталин – воздух	0.42	–
$C_2H_2$ – воздух	–	0.83

Примечание. \* Полиячеистые пламена

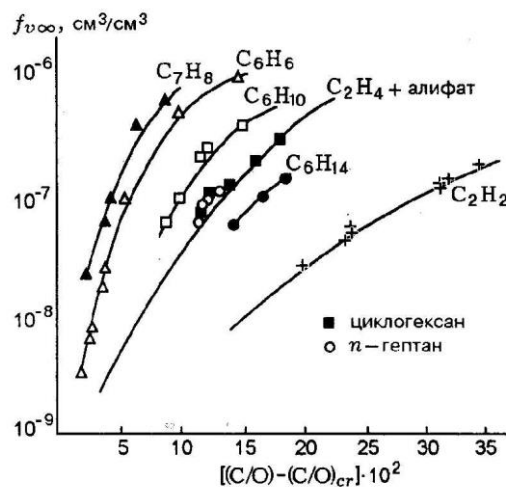


Рис.1. Конечная объемная доля сажи в зависимости от избытка углерода для топливно-воздушных пламен, полученных на плоских горелках при нормальном давлении [18]

При движении от порога сажеобразования где концентрация массы сажи около  $10^{-9}$  г/см<sup>3</sup>, в направлении высоких значений C/O наблюдается сильный рост доли конечного объема сажи  $f_{vol}$  относительно объема газа пламени. Зависимости на рис. 1 на качественном уровне показывают, как эффективно избыток углерода сверх соответствующих порогов сажеобразования конвертируется в сажу для различных топлив [18].



Рис. 2. Схематическое изображение процесса сажеобразования в гомогенных системах или в пламенах предварительно перемешанной смеси [19]

Наглядная информация о конверсии углеводородных топлив при горении в полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ) и сажу [19] представлена на рис. 2. Обычно ПЦАУ образуются в условиях богатой смеси и могут обладать канцерогенными свойствами (как, например, бензпирен). В настоящее время принято считать, что они являются основными предшественниками (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.

### 3. Бесконтактные методы исследования

Недавно разработанный оптический метод RAYLIX [20-22], дающий одновременно два двумерных изображения, используется для измерения *in situ* абсолютных объемных долей сажи, плотностей числа частиц и их средних размеров в умеренно сажистых ламинарных и турбулентных диффузионных пламенах с высокой пространственной и временной разрешающей способностью. Метод RAYLIX основан на одновременном двумерном детектировании Релевского рассеяния и индуцированного лазером свечения (ЛИС) раскаленных сажевых частиц, в комбинации с измерением интегрального затухания, от одного единственного лазерного импульса [23-25]. Все сигналы индуцируются одиночным импульсом лазера Nd: YAG с удвоением частоты. Соответствующие сигналы, индуцированные лазером, детектируются двумя усиливающими видеокамерами на приборах с зарядовой связью (CCD).

В ламинарных плоских пламенах с предварительным смешением динамика сажевых частиц контролируется коагуляцией. Это приводит к такому распределению частиц по размерам в любой точке пламени [26], которое лучше всего описывается логарифмически нормальным распределением. В диффузионном же пламени, когда частицы сажи находятся очень близко к окислительной зоне, мельчайшие из них вначале могут окисляться, что приводит к возмущению начального (логарифмически нормального) распределения частиц по размерам [27]. Поэтому следует, помимо среднего размера частиц, особое внимание уделить информации о распределении частиц по размерам. Эту информацию получают точно или одномерно посредством детектирования временного спада сигнала ЛИС с использованием быстродействующего фотоумножителя или высокоскоростного фоторегистратора.

После того, как сажевые частицы нагреются до температур, близких к точке испарения углерода ( $T \approx 3915 \text{ K}$ ), под действием мощного лазерного импульса, сигнал ЛИС длится несколько сотен наносекунд. Спад во времени сигнала ЛИС, измеряемый под углом  $90^\circ$  к направлению лазерного луча, отражает процесс охлаждения ансамбля частиц, вызванный испарением и теплопроводностью. Так как оба процесса связаны с поверхностью частиц, хотя тепловая энергия аккумулируется в объеме частицы, временной спад сигнала ЛИС зависит не только от температуры окружающей газовой фазы, но и от размера частиц [28, 29], и, следовательно, от распределения частиц по размерам [30].

Экспериментальная установка для метода RAYLIX показана на рис. 6. Используя один одиночный с удвоенной частотой импульс лазера Nd: YAG ( $\lambda_{\text{возб.}} = 532 \text{ нм}$ ,  $+ t_{\text{возб.}} = 8 \text{ нс}$  на уровне половины амплитуды), два двумерных изображения – Релеевское рассеяние и сигнал ЛИС получают одновременно с помощью двух усиливающих видеокамер CCD. Рассеяние и ЛИС детектировали под углами  $90$  и  $270^\circ$ , соответственно, по отношению к направлению лазерного пучка.

Используемые теории, детали методов калибровки и методов расчетов обсуждаемых ниже величин: объемной доли сажи  $f_v$ , плотности числа частиц  $N_v$  и средних радиусов частиц  $r_m$ , а также распределений частиц по размерам, исходя из экспериментальных данных, могут быть найдены в ссылках [31-34].

Изучались различные ламинарные и турбулентные умеренно сажистые диффузионные пламена, горящие при атмосферном давлении. При исследовании пламен, горящих в спутной струе, сопло горелки окружалось вытяжной трубой диаметром 125 мм. В качестве горючего использовался ацетилен, разбавленный азотом.

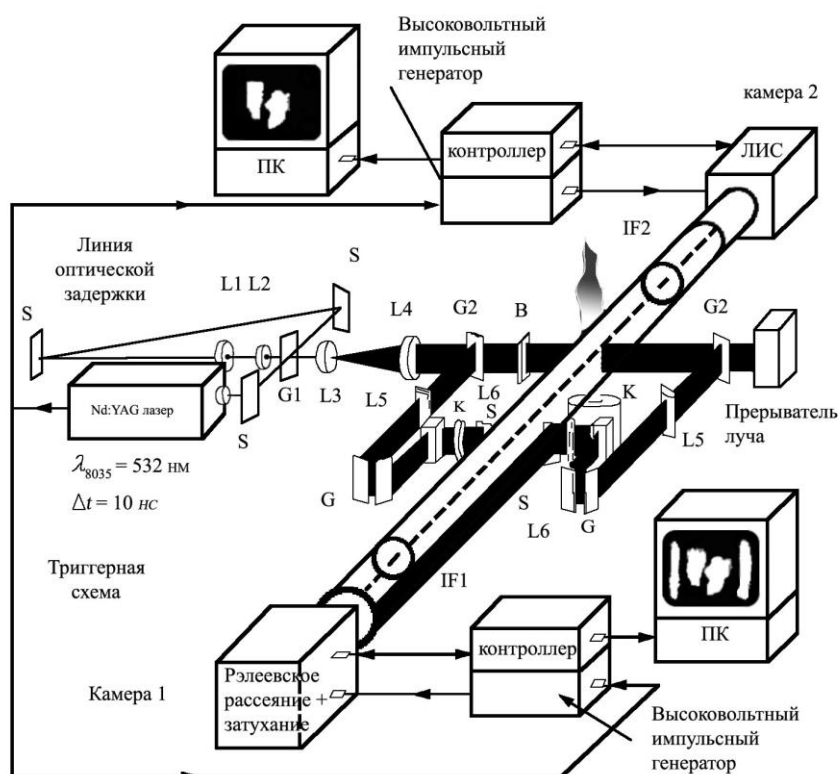


Рис.3. Экспериментальная установка двух двумерных методов RAYLIX[27]. Оптическая часть: В: щелевая диафрагма; G: пластины BK 7; IF<sub>1</sub>, IF<sub>2</sub> – интерференционные фильтры (несущая волна IF<sub>1</sub> = 532 нм, полная ширина на уровне полуэкстремума IF<sub>1</sub> = 10,5 нм; несущая волна IF<sub>2</sub> = 430 нм, полная ширина на уровне полуэкстремума IF<sub>2</sub> = 32 нм); К – кюветы, наполненные окрашенным раствором красителя; L<sub>1</sub> - L<sub>6</sub> – линзы, причем L<sub>1</sub>/ L<sub>2</sub> и L<sub>3</sub>/ L<sub>4</sub> образуют телескоп Галилея, ( $f_{L1}^{\Phi} = 80 \text{ мм}$ ,  $f_{L2}^{\Phi} = -50 \text{ мм}$ ,  $f_{L3}^{\text{цил}} = -90 \text{ мм}$ ,  $f_{L4}^{\Phi} = 750 \text{ мм}$ ,  $f_{L5}^{\text{цил}} = 220 \text{ мм}$ ,  $f_{L6}^{\text{цил}} = 160 \text{ мм}$ ,  $\text{цил}$  и  $\Phi$  – цилиндрические и, соответственно, сферические линзы); S: зеркала.

### 3.1 Зависимость сажеобразования от локального элементного состава смеси и скалярной скорости диссипации

Для коптящих ламинарных диффузионных пламен известно, что концентрации газофазных веществ, таких как молекулы топлива,  $O_2$ ,  $CO_2$  и  $CO$ , следуют за быстрыми локальными флуктуациями состава смеси [35]. Поэтому, если мольные доли этих веществ нанести на график в зависимости от локального элементного состава ("смесевой доли"  $Z$  или локального соотношения  $C/O$ ) для диффузионного пламени, то мольные доли укладываются на единую кривую. Для объемной доли сажи ситуация несколько иная. В этом случае получают "тонкую структуру" кривой для объемной доли сажи в зависимости от соотношения  $C/O$ , что вызвано малыми температурными колебаниями вследствие высокой чувствительности скорости образования сажи к температуре.

Эти соображения проверялись в ламинарных диффузионных пламенах П1 и П2. Вначале для этих пламен рассчитывались поля течений, смесевые доли и скалярная скорость диссипации, которые затем сравнивались с выведенными из экспериментов суммарными скоростями реакций сажи вдоль выбранных треков частиц в пламени. Несколько треков в пламени показаны на рис. 4. Четыре трека частиц в каждом пламени выбирались так, чтобы лучше сравнивать ход выведенных из экспериментов и рассчитанных данных вдоль различных путей сквозь пламена. Избранные пути были расположены или проходили (а) вблизи центра пламени, (b) вблизи максимума  $N_V$ , (c) вблизи максимума  $f_V$ , (d) в наружных областях пламени, как видно в табл. 2. Треки указывают радиальное расстояние  $R$  у выхода из горелки.

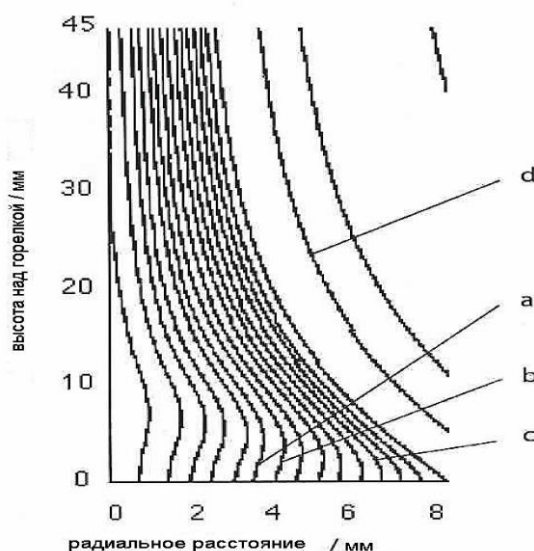


Рис. 4. Треки частиц для пламени, вычисленные посредством программы компьютерной гидродинамики (CFD). Выбранные треки (табл.2) указаны стрелки [20].

Таблица 2.

Радиальное расстояние  $R$  у выхода из горелки для точки старта исследованных треков [20]

Трек	$R$ (мм)	Область пламени
П1 а	3,4	вблизи оси горелки
П1 б	6,9	максимум $N_V$
П1 с	8,8	максимум $f_V$
П1 d	10,0	внешняя зона пламени
П2 а	3,4	вблизи оси горелки
П2 б	4,0	максимум $N_V$
П2 с	7,0	максимум $f_V$
П2 d	10,0	внешняя зона пламени

На рис. 5 объемные доли  $f_v$  и скорость сажеобразования  $df_v/dt$  графически представлены как функция смесевой доли  $Z$  для внутренних трех различных треков. Во избежание путаницы, следует учесть, что если нечто движется по треку от выхода из горелки в сторону увеличения высот над горелкой, то величина  $Z$  уменьшается от 1 (чистое топливо) до 0 (чистый воздух). Основная масса сажи появляется в диапазоне  $Z = 0,4 \div 0,6$ , что для обоих пламен и всех треков соответствует условиям, умеренно богатым топливом (стехиометрические условия составляют  $Z_{стехF1} = 0,200$ ,  $Z_{стехF2} = 0,182$ ). На рис. 6 видно, что сажа образуется ( $df_v/dt > 0$ ) в диапазоне  $0,45 < Z < 0,6$  и окисляется ( $df_v/dt < 0$ ) в диапазоне  $0,35 < Z < 0,48$ .

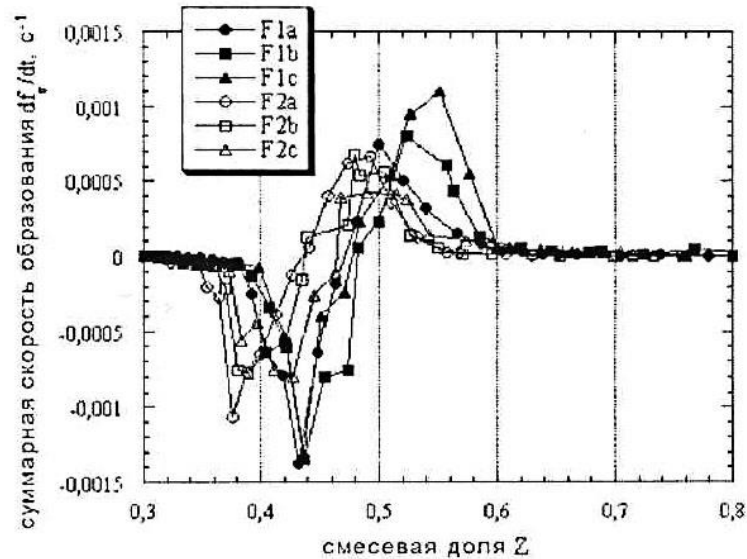


Рис. 5. Скорости образования сажи в зависимости от смесевой доли для треков П 1а-с и П 2а-с.

### 3.2 Энергетические спектры объемной доли сажи

Кроме корреляционных функций и масштабов длины, из данных, полученных измерениями RAYLIX, могут быть также найдены энергетические спектры, отражающие распределение кинетической энергии турбулентного течения по вихрям различных размеров или по масштабу длины  $L$ . Обычно, энергетический спектр  $\varepsilon(k)$  задается как функция волнового числа  $k$ , обратного размеру вихрей. Понимание турбулентности основывается на той концепции, что большие вихри взаимодействуют друг с другом и распадаются последовательно в виде энергетического каскада на меньшие элементы. Самые высокие энергии присущи вихрям наибольшего размера. В конце каскада происходит диссипация энергии. В этом процессе энергия наименьших турбулентных структур с размером порядка масштабов Колмогорова превращается в тепловую энергию. Для полностью развитой изотропной турбулентности спектр спадает пропорционально  $k^{-5/3}$ , что известно из измерений скорости, пока не установится процесс диссипации энергии.

Ситуация, обсужденная выше, иллюстрируется на рис. 6 для трех пламен с различными числами Рейнольдса, меняющимися от 3200 до 4500. Энергетические спектры разных пламен выглядят одинаково, и один из них изображен на нижней части рисунка. Хорошо виден инерциальный диапазон с градиентом  $-5/3$ . При  $k > 0,9$  градиенты отклоняются от обычно обнаруживаемых в инерциальном диапазоне. Это означает, что для структур, которые меньше приблизительно одного миллиметра, химические реакции, связанные с образованием и окислением сажи и/или с коагуляцией частиц сажи, влияют на энергетический спектр при масштабах длин намного больше, чем Колмогоровский масштаб длины.

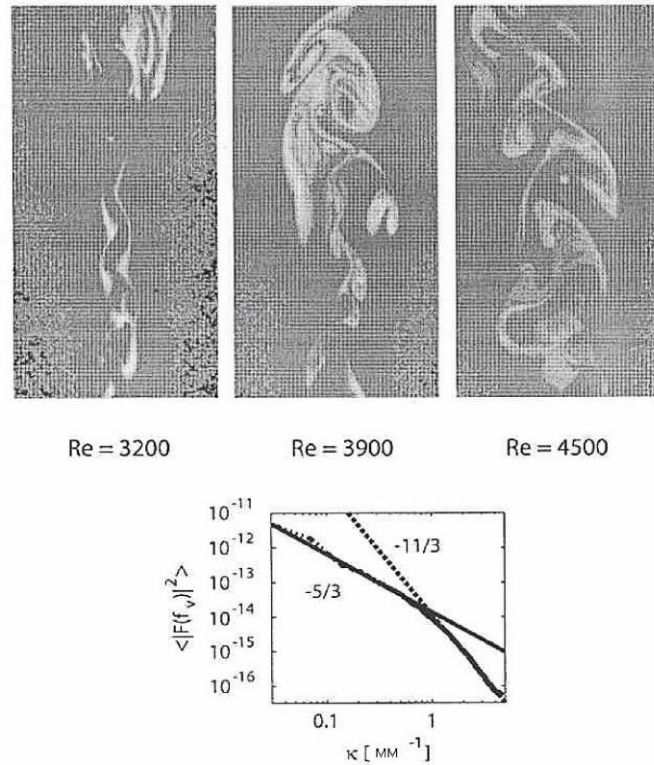


Рис. 6. Энергетический спектр пламен с различными числами Рейнольдса.

### 3.3 Распределение частиц по размерам

Свойства сажевых частиц как промышленного продукта, с одной стороны, и как загрязнителя воздуха, с другой стороны, сильно связаны с размером основных частиц. Следовательно, помимо сведений об объемных долях сажи, плотности числа частиц и средних радиусах частиц, полученных методом RAYLIX, особый интерес представляет получение информации о распределении частиц по размерам. Для того чтобы получить информацию о распределении частиц по размерам, измеренный спад сигнала ЛИС должен быть моделирован численно с использованием подходящей модели ЛИС, которая основана на массовом и энергетическом балансе ансамбля частиц, нагретых лазером. Различные члены уравнений баланса по массам и энергиям изображены на рис. 10, а дальнейшие детали этой модели описаны в [36]. Частицы сажи нагреваются импульсом лазера с интенсивностью  $q$ , которая зависит от времени и расстояния. Вдобавок, член поглощения пропорционален площади поверхности частицы и эффективности поглощения  $Q_{\text{погл}}$ , которая определяется

$$Q_{\text{погл}} = Q_{\text{зат}} - Q_{\text{расс}} \approx Q_{\text{зат}} = \frac{C_{\text{зат}}}{\pi r^2} = -\frac{8\pi r}{\lambda_{\text{возб}}} \text{Im} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (2)$$

где  $Q_{\text{зат}}$  ( $Q_{\text{расс}}$ ) – эффективность затухания (рассеяния),  $C_{\text{зат}}$  – поперечное сечение затухания и  $\lambda_{\text{возб}}$  – длина волны лазера. Очевидно, что поглощенная энергия лазера пропорциональна объему частиц. В расчетах используется показатель преломления  $m$ , используемый Тьеном и Ли [37].

Теплопроводность рассчитывается для режима Кнудсена, т.е. для частиц малого размера, по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул газа. Это предположение верно для исследованных пламен. Давление пара в испарительном члене аппроксимируется в виде уравнения Антуана. Исходя из уравнения энергетического баланса, можно рассчитать температуру частиц как функцию времени.



Эволюция температуры во времени может быть использована для расчета функции теплового отклика  $R(r, t, q, T, T_0, T_a, \lambda_{изл})$  для одной частицы при длине волны испускаемого излучения  $\lambda_{изл}$

$$R(r, t, q, T, T_0, T_a, \lambda_{изл}) = \frac{2\pi^2 hc^2}{\lambda_{изл}^5} Q_{позл}(\lambda_{изл}, r) r^2 \times \left\{ \left[ \exp\left(\frac{hc}{\lambda_{изл} k_B T(t)}\right) - 1 \right]^{-1} - \left[ \exp\left(\frac{hc}{\lambda_{изл} k_B T_a}\right) - 1 \right]^{-1} \right\} \quad (3)$$

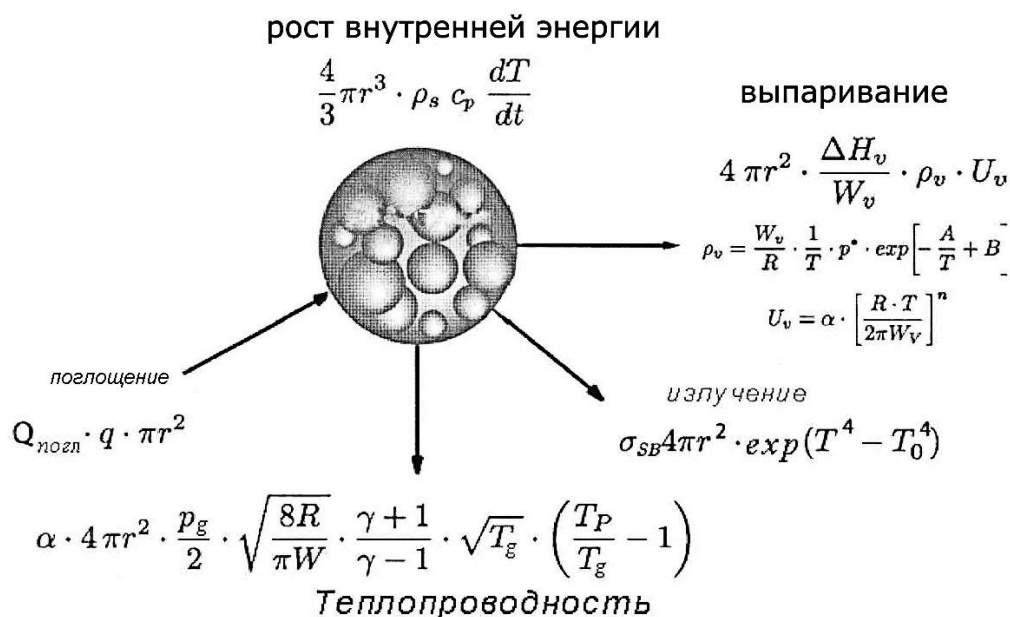


Рис.7. Массовый и энергетический баланс частицы сажи.  $T_p$  – температура частицы,  $T_g$  – температура газа,  $W$  – средняя молекулярная масса газовых молекул,  $P_g$  - давление газа,  $\gamma = c_p/c_v$ ,  $\alpha$  - энергетический коэффициент аккомодации,  $U_v$  – скорость молекул пара, задаваемая уравнением Герца-Кнудсена, которое включает коэффициент испарения,  $W_v$  – молекулярная масса молекул пара.

и, следовательно, для ансамбля частиц  $J(t, q, \lambda_{изл})$ , описываемого распределением  $P(r)$  частиц по размеру:

$$J(t, q, \lambda_{изл}) = \int_0^{\infty} N_T P(r) \cdot R(r, t, q, T, T_0, \lambda_{изл}) dr \quad (4)$$

где  $T(t)$  - температура как функция от времени;  $T_a$  – температура стенок камеры-оболочки горелки;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $h$  – постоянная Планка. Оказалось, что модель отражает ожидаемое поведение частиц: большие частицы, обладающие меньшим отношением поверхности к объему, охлаждаются медленнее, давая менее выраженный временной спад сигнала ЛИС. Соответственно, вклад больших частиц в уширение логарифмически нормального распределения перекомпенсируется вкладом меньших частиц, по отношению к временному спаду, приводящим к более медленному уменьшению сигнала (расчетного) ЛИС. Дальнейшие расчеты показали, что температура газовой фазы, окружающей частицу, также сильно влияет на временной спад сигнала ЛИС. В общем, временной спад сигнала ЛИС сильно нелинейно зависит от распределения частиц по размерам и от температуры окружающей газовой фазы, и расчет распределения может производиться только численно.

#### 4. Сажеобразование в дизельных двигателях

Макрочастица углерода (сажи) наиболее ассоциирована с выхлопными газами дизельного двигателя или пиролизического 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 мощности выбросами частиц до  $0.05 \text{ г} / (\text{кВ}\cdot\text{ч})$  [38].

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 [7], 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, ведущий к ее увеличению. Этот процесс описывается механизмом отщепления водорода и присоединения углерода [39]. 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 [7] показана на рис. 8. Видно, что при 2500 об/мин эмиссия относительно низка, но возрастает с повышением скорости.

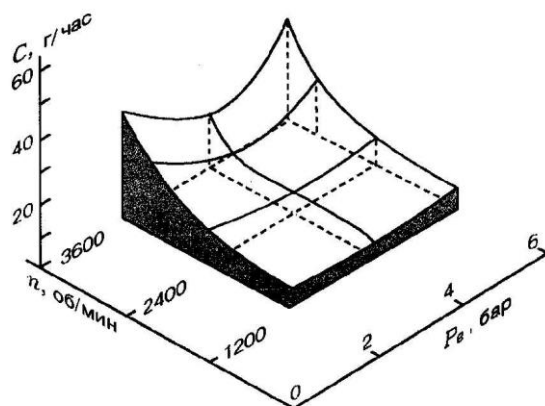


Рис. 8. Параметры эмиссии сажи для четырехцилиндрового дизельного двигателя объемом 2,4 л [5]

На эмиссию сажи из дизельных двигателей оказывают влияние атомизации и конфигурации струи, способ подачи воздуха, степень турбулентности, давление, время инжекции и время задержки воспламенения [40].

Исследование частиц сажи, отобранных из выхлопного отверстия двигателей, показывает, что их распределение по размерам очень слабо зависит от режима работы и типа используемых 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, превращенные в смолистые вещества, при этом отношении Н/С увеличивается до единицы.

Время инъекции, как было указано выше, является весьма существенным фактором. Ранняя инъекция [41] позволяет инжектировать больше топлива, испарить его и перемешать с воздухом до воспламенения. Высокая скорость инъекции может также снизить сажеобразование. Повышение температуры подаваемого воздуха сокращает задержку воспламенения и, следовательно, прототирует сажеобразование [40]. Как отмечено [9], реальные величины отношения  $C/O$  необходимо по возможности сохранять близкими к критическим, поскольку с ростом отношения  $C/O$  объемная доля сажи и размер частицы увеличиваются.

### 5. Влияние давления на процесс сажеобразования

Зависимость выхода объемной доли сажи ( $f_v$ ) в интервале давлений 1-10 бар приблизительно пропорциональна квадрату давления [42, 43]. При давлении в системе более 10 бар зависимость  $f_v$  становится пропорциональна давлению в первой степени. Влияние давления на сажеобразование, может интерпретироваться 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 ( $p = 1$  бар). Зона реакции в этих экспериментах пространственно разрешена. Плотность атомов углерода в частицах сажи в три раза превышала плотность в соответствующих воздушных пламенах. Коэффициенты коагуляции в этих пламенах были постоянными. Интересный результат получен для выхода  $C_2H_2$  с повышением давления. Как известно [43, 44],  $C_2H_2$  является основным компонентом в остаточных продуктах горения углеводородных топлив при атмосферном давлении. Однако с повышением давления его доля в остаточных продуктах быстро снижается. При  $p = 70$  атм концентрация  $C_2H_2$  ниже предела обнаружения. Продукты горения после сжигания  $C_2H_4$  в воздухе при давлении 70 атм при разных соотношениях  $C/O$  содержат преимущественно пары воды, метан и сажу.

Наблюдения за коагуляцией в пламенах с высокой плотностью атомов углерода при нормальном давлении согласуются с результатами [8], 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  $C/O$ , зависимость от температуры описывается колоколообразной кривой [3] (рис.9). Последнее обусловлено двумя обстоятельствами. Для сажеобразования требуются радикалы-предшественники, и поэтому он не идет при низких температурах. Кроме того, предшественники сажи пиролизуются и окисляются при повышенных температурах, так что процесс сажеобразования ограничен интервалом  $T = 1\ 000 \div 2\ 000$  К

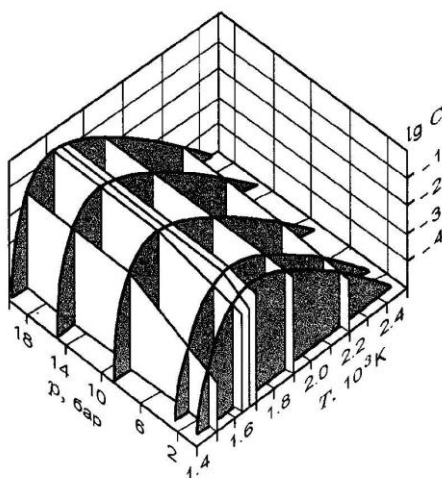


Рис.9. Зависимость количества сажи (доли атомов  $C$  в частицах сажи) от давления и температуры [3]

При изучении зависимости плотности углерода от соотношения C/O для сажи, ПЦАУ и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> при  $p = 1, 10$  и  $70$  бар [45] установлено, что давление усиливает скорость образования ПЦАУ и сажи. Соотношение C/O влияет также и на объемную долю сажи: ее увеличение с ростом отношения C/O возможно и при высоком давлении.

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.

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:

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

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

В [46] экспериментально изучены закономерности сажеобразования в метан-кислородных диффузионных пламенах при давлении 100 атмосфер, в связи с перспективой использования в качестве жидкого реактивного топлива метана и жидкого кислорода в ракетных двигателях многоразового использования. Это связано со снижением производственных расходов и размеров резервуара при использовании в качестве топлива жидкого водорода. Эксперименты проведены на сопоточной горелке, которая состоит из топливной форсунки из нержавеющей стали с выходным диаметром – 3,06 мм и диаметром воздушной форсунки – 25 мм.

Трехмерное изображение объемного содержания сажи как функции давления представлено на рис. 11. Максимальная концентрация сажи повысилась от 7 ppm при 10 atm (атмосфера) до 55 ppm при 40 atm.

Однако, дальнейшее увеличение давления привело к снижению в объемного содержания сажи около 4 ppm при 90 atm. Максимальное объемное содержание сажи увеличивается как  $F_{v, \max} = P^{1.5}$  для давлений между 10 и 40 atm (атмосфера). Показатель давления – 2.3 для давлений между 50 и 70 atm (атмосфера) и около – 7.6 для 70-90 atm (атмосфера).

Установлено, что склонность к сажеобразованию от давления можно выразить как процентное содержание общего углерода конвертированного горючего в сажу как функцию высоты пламени. Удельный массовый расход углерода, в форме сажи может быть определен, как функция высоты пламени по соотношению.

$$M_s(z) = v_z(z) p_s / 2 \pi r f_v(r, z) dr$$

Где  $V_z$  это скорость потока по оси,  $p_s = 1.8 \text{ g/cm}^3$  плотность сажи и  $z$  это высота по оси пламени,  $v_z(z) = 2az$  где  $a$  это постоянное ускорение обычно считается  $25 \text{ м/с}^2$ . Процентное содержание углерода в конвертированном топливе к саже примерно  $n_s = m_s/m_c$ , где  $m_c$  это удельный массовый расход углерода на выходной части сопла.

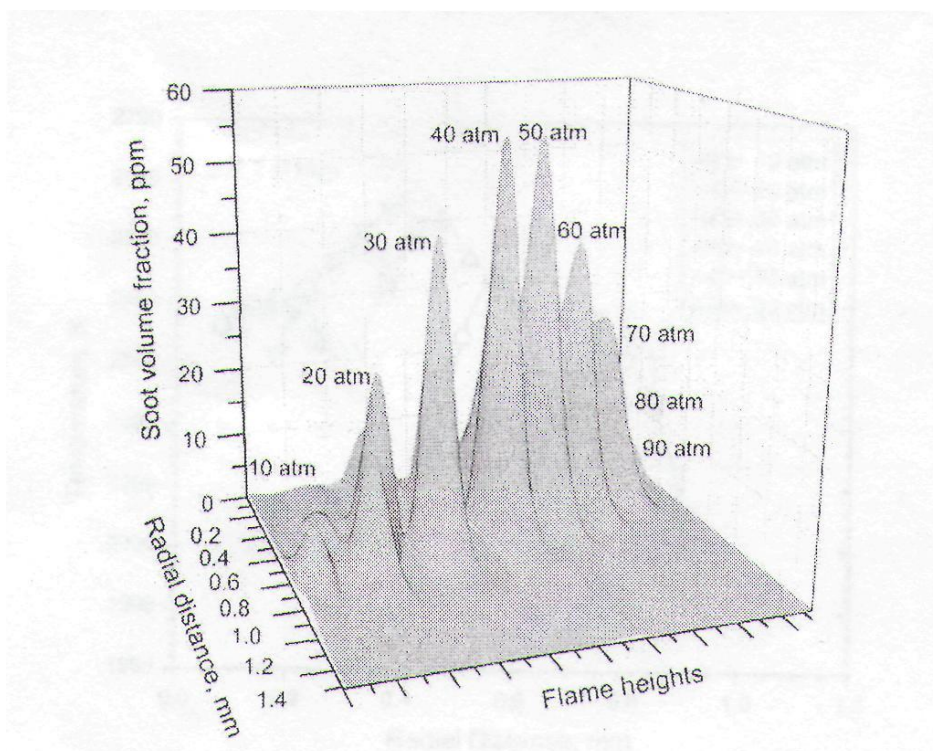


Рис. 10. Зависимость объемной сажи от давления и пространственного положения в пламени.

## 6. Фуллерены и их образование в режиме горения

*Открытие фуллеренов – новой формы существования одного из самых распространенных элементов на Земле – углерода – признано одним из важнейших открытий в науке XX столетия. Несмотря на давно известную уникальную способность атомов углерода связываться в сложные разветвленные и объемные молекулярные структуры, составляющую основу всей органической химии, возможность образования только из одного углерода стабильных каркасных молекул все равно оказалась неожиданной.*

Фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  были идентифицированы в 1985 году [47], и получены в макроскопических количествах в 1990 г., в обоих случаях - методом испарения графита дуговым разрядом. В пламенах ионы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  были обнаружены в 1987 г., и идентифицированы с использованием масс-спектрометрии [48, 49]. Ховард с сотрудниками [50, 51] получили значительные количества  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в предварительно перемешанных ламинарных сажеобразующих пламенах бензола и кислорода при низких давлениях. Наибольшее наблюдаемое содержание  $C_{60} + C_{70}$  составляет 20% от полученной сажи при давлении 69 торр., при соотношении C/O = 0,989 и разбавлении 25% гелия. В отличие от способа испарения графита, в пламенах в образующихся фуллеренах отношение  $C_{70} / C_{60}$  изменяется от 0,26 до 8,8 (а при испарении графита - от 0,02 до 0,18) [48].

Фуллерены – полностью углеродный класс, полиэдральный, с закрытой оболочкой, были определены как ионизированные частицы в богатых топливом плоских предварительно смешанных ацетиленовых и бензоло-кислородных пламенах низкого давления с использованием молекулярно-пучкового отбора проб в сочетании с масс-спектрометрическим анализом [49].

*Позднее экстракция растворителями сажи, произведенной в предварительно смешанных ламинарных бензоловых пламенах низкого давления, позволила идентифицировать макроскопические количества различных фуллеренов не только таких, как  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  [47], но и более крупных видов до -  $C_{116}$  [51].*

*Реакции образования фуллеренов и сажи при дуговом разряде могут иметь много общего с реакциями, происходящими в богатых топливом пламенах. Лукообразные фуллеренные наноструктуры, которые образуются наряду с фуллеренами и сажой, были определены в саже по-*

средством просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) высокого разрешения (HRTEM) [52, 53].

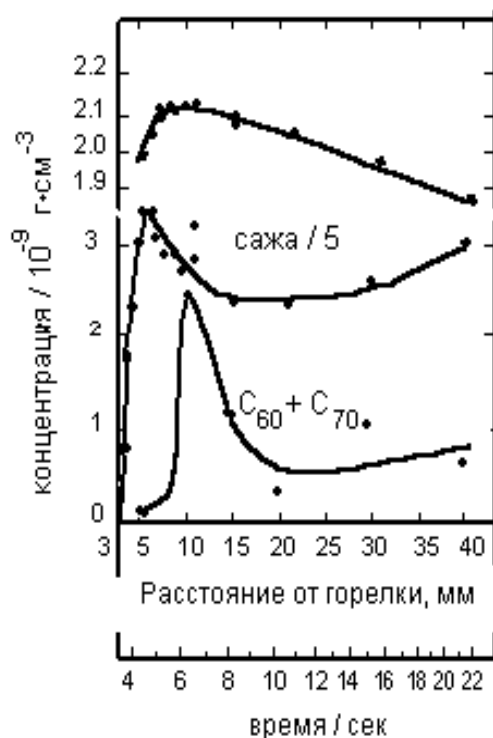


Рис.11. Профили концентраций фуллеренов, сажи и профиль температуры в бензол/кислород/аргоновом пламени [54]

На рис. 11 представлены профили концентраций фуллеренов, сажи и температурный профиль в бензол/кислород/аргоновом пламени для соотношения C/O = 0,88. Как видно, фуллерены образуются после основной стадии образования сажи. При увеличении отношения C/O от 0,88 до 0,96 наблюдается монотонно возрастающий профиль концентрации фуллеренов [54].

Было обнаружено, что во фронте пламени количество структур с закрытой оболочкой в саже, также как и концентрация молекул фуллерена в газовой фазе, возрастает с ростом времени пребывания. Выше 70 мм над горелкой концентрация фуллеренов снизилась, также как и содержание структур с закрытой оболочкой, наблюдаемое между 60 и 120 мм. Высокоупорядоченные наноструктуры, такие как нанотрубки и фуллереновые луковицы, были найдены 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 дольше чем 100 мс [54].

В противопоставление предложенной роли фуллеренных структур как предшественников сажи [51], результаты Грико [53] указывают на параллельный газофазный рост молекул фуллерена, вдоль вертикальной траектории в пламени и зародышеобразование сажевых частиц, сопровождается отложением фуллеренов на растущих сажевых частицах.

В основном обсуждаются два пути, объясняющие образование фуллеренов в пламенах. Френклах и Эберт [55] предлагают последовательное увеличение изогнутых структур, т.е. ПАУ, содержащих пяти – и шестичленные кольца, ведущее к образованию фуллеренов. Они считают, что «изогнутые» ПАУ должны быть менее распространенными, чем плоские ПАУ, в пламенах, что согласуется с измерениями концентраций ПАУ (включая кораннулен – искривленную молекулу) в фуллерено-образующих пламенах [56].

Кораннулен представляет собой подсистему почти всех фуллеренов и поэтому вызывает особый интерес как предшественник фуллерена. Хотя кораннулен появляется в определяемых концентрациях и в этилен-воздушном пламени при атмосферном давлении, в котором фуллерены не были обнаружены, но кораннулен был обнаружен в больших концентрациях в фуллерен-

образующих бензоловых пламенах низкого давления [57].

Кинетическая достоверность образования фуллеренов путем последовательной однородной газофазной реакции была показана в работе [58] с использованием вычислений для реактора поршневого режима и экспериментальных концентраций частиц разных видов в качестве входных данных. Они описали образование фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , начиная с флуорантена, с ростом, продолжающимся путем последовательных шагов выделения водорода/добавления  $C_2H_2$ , и с кораннуленом в качестве промежуточного соединения.

Образование фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  посредством отщепления водорода/присоединения  $C_2H_2$  также было протестировано моделированием фуллерено-образующего плоского предварительно перемешанного бензол-кислород-аргонового пламени низкого давления при эквивалентном отношении 2,4 [58].

Профили концентраций фуллеренов характеризуются двумя локальными максимумами. Основываясь на эволюции концентраций фуллеренов, ПАУ и сажи с увеличением расстояния над горелкой, Грико и др. [59] пришли к выводу, что первый максимум может быть вызван активной коагуляцией ПАУ, сопровождающейся внутримолекулярной конденсацией, включая дегидрирование, перестановку и образование колец.

Большая часть расходования ПАУ, очевидно, связана с сажеобразованием, и намного меньшая часть приводит к образованию фуллеренов. Грико и др. [59] пришли к выводу, что второй, наиболее крупный максимум концентраций, относящийся к области наиболее интенсивного образования фуллеренов, не может быть объяснен путем реакции с участием только ПАУ, чьи концентрации в этой области находятся на пределе или ниже предела обнаружения аналитического оборудования, но может быть объяснено поэтапным присоединением ацетилена к ПАУ.

Детальные исследования для объяснения путей образования фуллеренов в пламенах проведены группой Хоманна, изучавшим структуры пламени, в основном, с использованием прямого ввода в масс-спектрометр ионных и нейтральных [60, 61] частиц. Они исследовали предварительно смешанные пламена ацетилена [62], бензола [63], бутадиена и нафталина с кислородом при низком давлении с использованием молекулярно-пучкового отбора проб в сочетании с масс-спектральным анализом. Они объяснили важную роль в росте фуллеренов бимолекулярных реакций между двумя ПАУ с согласованным отщеплением водорода, т.н. механизм «застёжки-молнии (zipper)» [64]. Реакция начинается с сэндвичеподобного расположения двух переконденсированных ПАУ (рис. 2) и имеет отличительную особенность образования точно 12 пятиугольников независимо от размера ПАУ они больше или равны коронену ( $C_{24}H_{12}$ ). В то же время по механизму «застёжки-молнии (zipper)» пятиугольники должны быть приведены в наиболее энергетически подходящие положения, к примеру, методом перераспределения пиранициклена Стоун-Уолса [65]. Были получены некоторые экспериментальные доказательства механизма «застёжки-молнии (zipper)». Таким образом, были предсказаны гидрированные виды, такие как  $C_{60}H_x$  ( $1 < x < 6$ ) [64], а форма и расположение профилей их концентраций согласуются с их предшественниками для соответствующих фуллеренов. В дополнение был предложен новый класс углеродных молекул, т.н. аромеры – отрицательно заряженные ионы, которые являются продуктами реакции между двумя ПАУ. Аромеры – представляются как богатые водородом ПАУ-частицы с относительно низким уровнем структурного уплотнения и прямые предшественники фуллеренов [64].



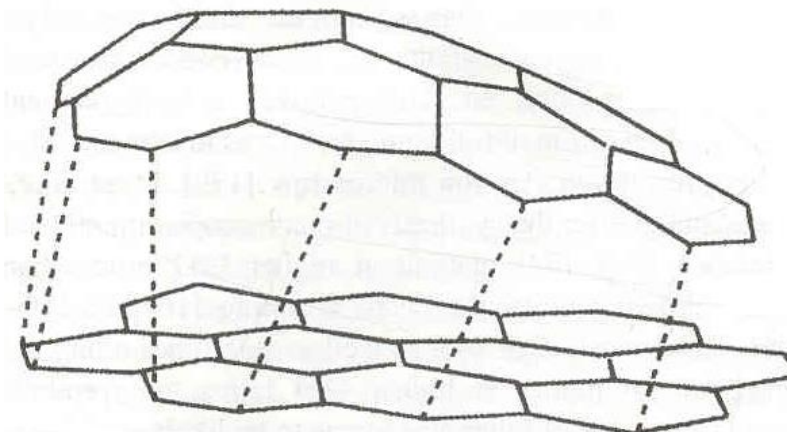


Рис.12. Модель образования пяти и шестичленных колец через связь двух ПАУ с помощью механизма «застежка-молния»

Образование фуллеренов требует ряда пошаговых мономолекулярных реакций, таких как реакция замыкания  $C_{30}$  ячеек, разрыв связей С-Н, внутримолекулярные перестановки, и поэтому высокая температура процесса наиболее предпочтительна. В заключение может быть представлен комбинированный механизм образования фуллеренов. Учитывая геометрическую несовместимость большинства аромеров для роста фуллеренов, как конечных продуктов реакции между различными ПАУ, полагают, что реакции с ацетиленом могут привести к дальнейшему росту молекул до геометрической совместимости для замыкания ячейки.

### 6.1 Образование фуллеренов при горении бензол-кислород-аргонной смеси при низком давлении в электрическом поле

В работах [66, 67] указывается, что при традиционном способе организации горения значительно увеличить выход фуллеренов практически невозможно. В качестве нового подхода для организации процесса горения с точки зрения повышения выхода фуллеренов был применен метод воздействия на пламя электрического поля [68, 69]. Установлено [70, 71], что на синтез фуллеренов, образующихся в плазме электрической дуги, положительное влияние оказывает электронная плотность и ионизационная неустойчивость, сопровождающаяся изменением концентрации электронов в пределах  $10^{10}$ - $10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Несмотря на то, что условия образования фуллеренов в пламени отличаются от условий их формирования в электрической дуге, у них есть общее начало – это наличие ионизированных исходных продуктов. Наложение электрического поля на пламя меняет концентрацию электронов и температуру пламени, и создаются условия для повышения выхода фуллеренов.

Была проведена серия экспериментов по исследованию выхода фуллеренов при воздействии на предварительно перемешанное бензол-кислород-аргонное пламя продольного электрического поля в области темного, коронного и тлеющего разрядов при следующих условиях [68]:  $C/O = 1,0$ ,  $P = 40$  Торр, расход бензола  $Q_1 = 250$  см<sup>3</sup>/мин, расход кислорода  $Q_2 = 758$  см<sup>3</sup>/мин, расход аргона  $Q_3 = 101$  см<sup>3</sup>/мин (10 % от объема горючей смеси), скорость выхода холодной смеси из перфорированного стабилизатора  $V = 18,4$  см/с. При данных условиях создавалось устойчивое горение с отрывом фронта пламени от горелки  $\delta = 0,5 \div 0,8$  см. Исследования проводились в диапазоне напряжений 0,5 - 20 кВ с электродными системами игла-плоскость и кольцо-плоскость при различных межэлектродных расстояниях, изменяющихся в пределах от 1 до 18 см. Продолжительность одного эксперимента составляла  $\tau = 20$  мин. После завершения эксперимента сажу собирали с камеры горения и с фильтра сажесборника, взвешивали, экстрагировали навеску сажи в бензоле и исследовали физико-химическими методами.

Был установлен факт преимущественного влияния отрицательной полярности на выход фуллеренов по сравнению с положительной полярностью верхнего электрода [69, 72]. Исследования, проведенные при отрицательной полярности верхнего электрода в области темного, коронного и тлеющего разрядов при межэлектродном расстоянии  $H = 18$  см и электродной системе игла-плоскость существенно не повысило выход фуллеренов. При межэлектродном расстоя-



нии  $H = 18$  см верхний электрод расположен на 10-11 см выше верхнего края пламени. При таком расположении электрода действие электрического разряда проявлялось на верхнюю часть пламени, где наблюдается наименьшее количество ионов [73-75] и процессы формирования выходных продуктов горения практически завершены. Расчетная плотность электронов в данном случае не превышает  $\sim 10^5 \div 10^7$  см<sup>-3</sup>. Ранее было установлено, что оптимальная плотность свободных электронов, обеспечивающих максимум выхода фуллеренов равна  $\sim 10^9$  см<sup>-3</sup> [71]. Известно [76], если плотность заряженных частиц в газе очень мала, то они взаимодействуют, в основном, с нейтральными частицами. Такое взаимодействие является короткодействующим, и основную роль в таком ионизованном газе играют парные столкновения. Когда плотность заряженных частиц повышается, постепенно возрастает и роль взаимодействия заряженных частиц друг с другом. Очевидно, что при данных условиях экспериментов, плотность заряженных частиц недостаточна, чтобы при межэлектродном расстоянии в 18 см эффективно влиять на образование фуллеренов.

Исследования, проведенные при непосредственном наложении верхнего электрода на пламя, показали повышение выхода фуллеренов [69]. Исследовалось влияние типа электрода и его расположение по высоте пламени, обеспечивающих наибольший выход фуллеренов. Применялся электрод в виде иглы или кольца. Исследование проводили при отрицательной полярности верхнего электрода при условии:  $U_n = 7$  кВ,  $H = 1-9$  см (с шагом в 1 см). При наложении катода на разной высоте пламени, независимо от вида электрода, появлялся тлеющий разряд, вызывающий интенсивное свечение всего объема пламени, рис. 3. При этом средняя температура пламени повышалась до значения  $T = 1200$  °С (без поля  $T = 950$  °С).

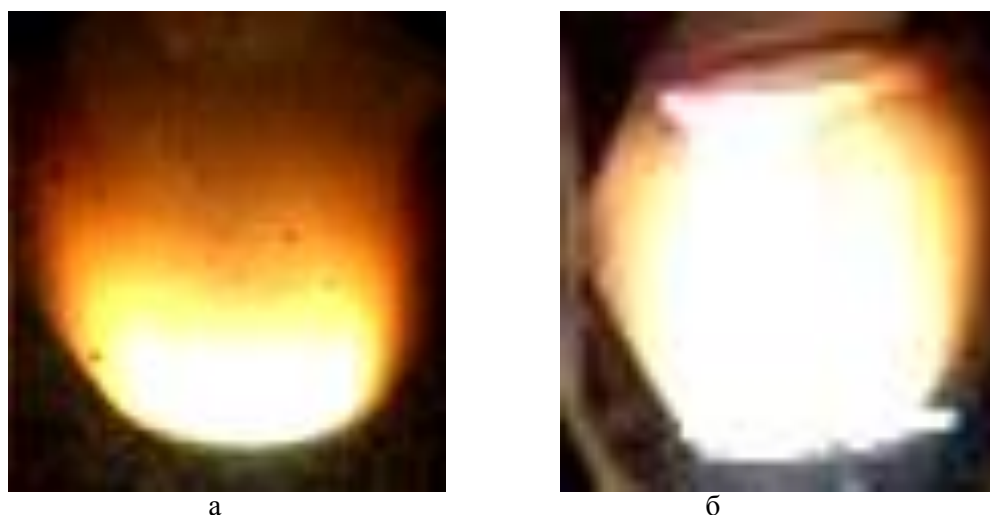


Рис. 13. Эффект действия тлеющего разряда при наложении катода в виде кольца на среднюю часть пламени: а – вид пламени без разряда, б – при наложении разряда ( $U_n = 7$  кВ)

Таким образом, при непосредственном наложении верхнего электрода на пламя, используется преимущество прикатодной области тлеющего разряда, оказывающее наибольшее воздействие на процессы, протекающие в пламени. Анализ экстрактов сажи методом ИК-спектроскопии показал, что длины волн, соответствующие фуллеренам  $C_{60}$  ( $\lambda - 528, 577, 1183, 1429, \text{см}^{-1}$ ) проявлялись все без исключения, рис. 4 [69].

Было установлено преимущество кольцевого электрода по сравнению с иглой и показано, что наибольший выход фуллерена  $C_{60}$  от образующейся сажи ( $\beta = 15$  %) наблюдался при его наложении на периферийную среднюю часть пламени в области реакционной зоны, таблица 1 [69].

Выход фуллеренов  $C_{60}$  и растворимой части в зависимости от формы электрода и межэлектродного расстояния  $H$ 

Параметры эксперимента	$H = 6$ см $I = 6,6$ мА $U_n = 7$ кВ		$H = 4$ см $I = 7$ мА $U_n = 7$ кВ		$H = 6$ см $I = 4,5$ мА $U_n = 12,5$ кВ	$H = 4$ см $I = 4$ мА $U_n = 7$ кВ	$H = 1$ см $I = 3,8$ мА $U_n = 5$ кВ	Без поля
	Игла	Кольцо	Игла	Кольцо	Кольцо	Кольцо	Кольцо	
Выход сажи, мг	0,5879	0,3825	0,3421	0,2245	0,4909	0,3623	0,5284	0,5958
Выход растворимой части, %	65,64	47,54	42,15	62,56	36,68	40,81	24,79	22,55
Выход $C_{60}$ , %	5	13	10	15	2	5	<1	<1

Повышение выхода фуллеренов при наложении кольцевого электрода на периферийную часть реакционной зоны пламени происходит за счет создания тлеющим разрядом условий, соответствующим эффективному синтезу фуллеренов. Это предположение основывается на ранее проведенных исследованиях [64], показывающих, что если нагревать периферийную зону бензольного пламени каким-нибудь внешним источником, например, лазерным лучом, который не просто сжигает сажу, а создает такие же условия, как и в середине пламени, то концентрация фуллеренов увеличивается.

Электронно-микроскопические снимки образцов сажи были получены на электронном микроскопе JEM-3010 фирмы JEOL высокого разрешения при ускоряющем напряжении 300 кэВ с увеличением до 1500000 раз. Высокое разрешение микроскопа позволило выявить высокую структурированность полученных образцов сажи, что характерно для фуллереновых образований. Известно, что образующиеся фуллерены адсорбируются на сажевых частицах вместе с полициклическими углеводородами. Микроскопические снимки образцов сажи представлены на рис. 5 [77, 78].

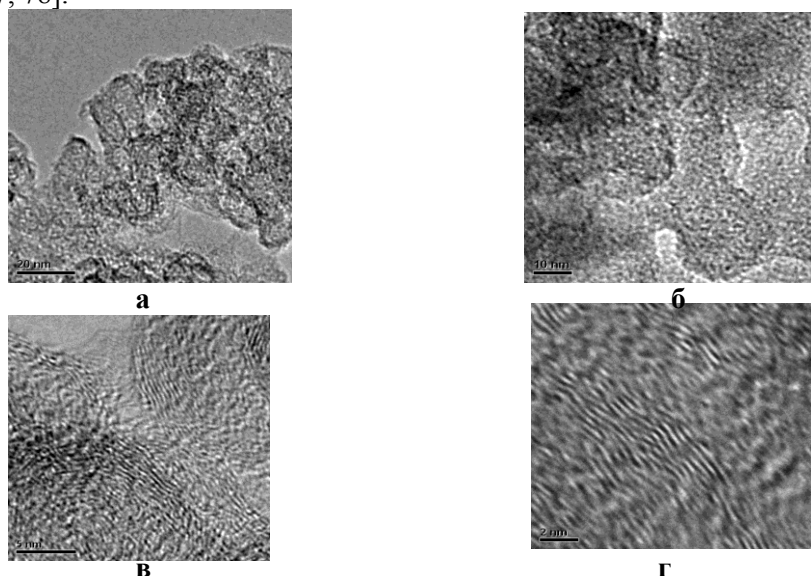


Рис. 14. Микроскопические фотографии фуллеренсодержащих образцов сажи при различном увеличении

Сажевые образцы состоят из агломератов, состоящих из частиц сферической и несферической формы с присутствием аморфной сажи (рис. 14, а). Также присутствуют сферические наноструктуры диаметром до 2 нм (рис. 14, б). Наблюдаются прямые и изогнутые углеродные структуры, уложенные слоями (рис. 14, в). На рис. 14 (г) при сильном увеличении показано присутствие уложенного слоями углеродистого материала.

Масс-спектрометрическое исследование бензольных экстрактов сажи было проведено на масс-спектрометре ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье производства фирмы Bruker (тип: FT ICR MS Bruker "Apex Qe") с электроспрейной ионизацией. Исследования показали присутствие оксидов фуллеренов  $C_{60}O$ ,  $C_{60}O_2$ ,  $C_{60}O_3$ ,  $C_{70}O$ ,  $C_{94}O$  и наличие высших фуллеренов ( $C_{74}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ ) [79]. Результаты идентификации фуллеренов по масс-спектрам приведены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты идентификации фуллеренов по масс-спектрам

Формула вещества	Масса по расчету, а.е.м.	Масса по спектрам, а.е.м.
$C_{24}$	288,26	288,3
$C_{16}H_{10}$ (пирен, флуорантен)	202,26	202,4
$C_{18}H_{10}$ (циклопентапирен, бензофлуорантен)	226,28	226,4
$C_{20}H_{10}$ (кораннулен)	250,3	250,3
$C_{70}O$	856,77	856,7
$C_{70}H_2$	842,78	842,6
$C_{78}$	936,8	936,8
$C_{94}$	1129,03	1128,9
$C_{94}O$	1145,59	1145,5

Масс-спектры приведены на рис. 6. На спектрах присутствуют фуллереновые структуры с большим атомным весом, показанных на рисунке а.

Таким образом, установлено, что выход фуллеренов повышается при наложении электрода (игла или кольцо) непосредственно на пламя при воздействии тлеющего разряда и наибольший выход фуллеренов происходит при использовании электрода в форме кольца при его наложении на среднюю часть фронта пламени. Максимальный выход фуллерена  $C_{60}$  составил  $\beta = 15\%$  от образующейся сажи.

## 7. Образование нанотрубок и нанонитей в пламенах

М. Эндо в 1976 г. наблюдал образование углеродных волокон при пиролизе бензола [80], а Ииджима в 1991 г. обнаружил углеродные нанотрубки (УНТ) при дуговом разряде графита [81], в результате их популярность резко возросла и это было началом эры УНТ, которые благодаря уникальному сочетанию различных свойств привлекательны как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной науки [82, 83].

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 над методами производства с применением электричества. Во-первых, при использовании пламени нет необходимости в дорогом электричестве как источнике тепла. Во-вторых, пламенный синтез, по сути, является более простым, чем методы с использованием электричества [84]. Юан и др. [85] обнаружил многостенные углеродные нанотрубки на никель-хромой проволоке и на сетке из нержавеющей стали в диффузионных пламенах.

С использованием диффузионных пламен  $C_2H_2$  Вандер Вал и др. [84] исследовали относительный вклад электронной структуры и химического состава с использованием Cu, Fe и Ni в

качестве катализатора с подложками из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Они указали, что электронное взаимодействие между частицей металлического катализатора и поддерживающей подложкой значительно влияет на увеличение плотности, однородность и структуру углеродных нанотрубок. Вандер Вал и др. [86, 87] также использовал обогащенное топливом предварительно смешанное пламя, как источник тепла, и сетку из тонкой проволоки из нержавеющей стали, покрытой кобальтом, в качестве катализатора. Послепламенная газовая смесь была исследована с различными топливами в равных пропорциях с целью определения оптимальных условий роста нанотрубок при использовании углеводорода. Они пришли к заключению, что мольные доли примерно 0,105 для  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  были оптимальными, что может быть осуществлено при использовании этилен-воздушной смеси в пропорциях в 1,62.

Савельев и др. [88] сообщили о синтезе углеродных нанотрубок в обогащенных кислородом противоточных пламенах метана. Хорошо выровненные, похожие на «бобовые стручки» связки нанотрубок были синтезированы Юан и др. [89], используя диффузионное пламя метана. Мерхан-Мерхан и др. [90] обнаружили толстый слой вертикально выпрямленных углеродных нанотрубок на поверхности каталитической пробы воздействием электрического поля при использовании противоточного пламени.

Типичная температура для синтеза углеродных нанотрубок и нанонитей с использованием каталитического метана и диффузионного пламени ниже, чем температура для сажеобразования. Основываясь на результатах работ [85-88], можно сделать заключение, что образование углеродных нанотрубок и нанонитей на каталитической подложке происходит внутри области зоны сажеобразования нормального диффузионного пламени. В противоположность диффузионному пламени, образование углеродных нанотрубок и нанонитей на каталитической подложке может происходить в районе за пределами зоны сажеобразования, находящейся также за пределами 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 [91] исследован синтез углеродных нанотрубок и нанонитей на  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , нанесенной на металлическую подложку с использованием обратного диффузионного пламени этилена в качестве источника тепла.

В [92, 93] на горелке на встречных струях изучены условия получения различных наночастиц в пропан-кислородных пламенах, а также различные режимы подачи катализатора. Подача катализатора осуществлялась с помощью ультразвукового распылителя Projet. Аэрозоль, образованный в ультразвуковом распылителе, подавался по шлангу, и далее через кварцевый наконечник поступал в зону фронта пламени. Расход катализатора определялся взвешиванием навески до и после эксперимента. Максимальный расход каталитического раствора составлял  $0,9 \text{ см}^3/\text{мин}$ , а минимальный –  $0,3 \text{ см}^3/\text{мин}$ . В качестве катализаторов использовались  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и спиртовой раствор ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Так же в качестве подложки для роста углеродных нанотрубок и наночастиц металлов была использована нихромовая проволока диаметром  $0,7 \text{ мм}$ . Были определены области эффективного синтеза наноматериалов в противоточном пламени (рис. 15).

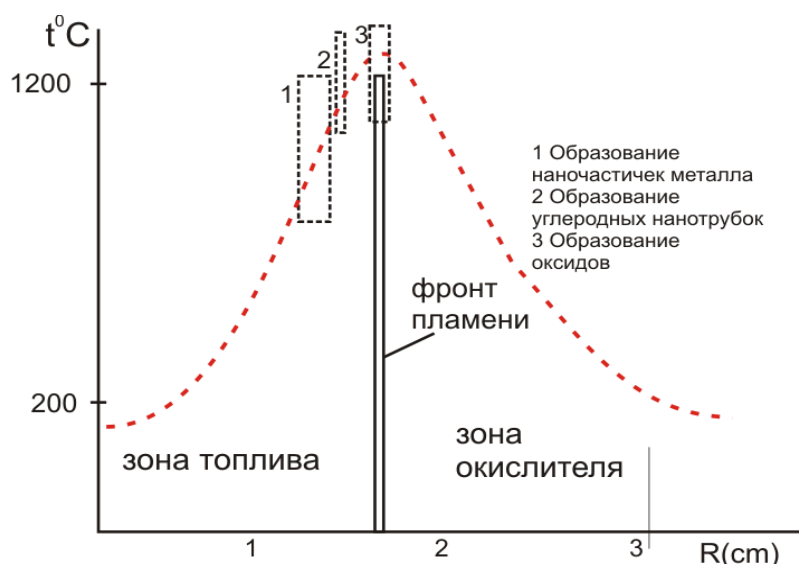


Рис. 15. Профиль температуры, показывающий три зоны образования наноматериалов на диффузионной горелке со встречными струями [92, 93]

Некоторые из полученных образцов представлены на электронно-микроскопических снимках. Полученные частицы металла, изображенные на рис. 16, представляют собой частицы размером 30-70 нм. Данные частицы получены в противоточном пламени при распылении 20%-го спиртового раствора  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в качестве катализатора на расстоянии 6 мм от фронта пламени так же в «зоне топлива»; характерная температура для данной зоны 400-500 °С. При таких же условиях горения и подачи катализатора в образцах обнаружены жгуты углеродных нанотрубок (рис. 17). На рис. 18 представлен электронно-микроскопический снимок образца, полученного в противоточном пламени при использовании в качестве катализатора нихромовой проволоочки диаметром 0,7 мм. Проволочка располагалась на расстоянии 3 мм от фронта пламени в «зоне топлива», характерная температура для данной зоны 1100-1200 °С.

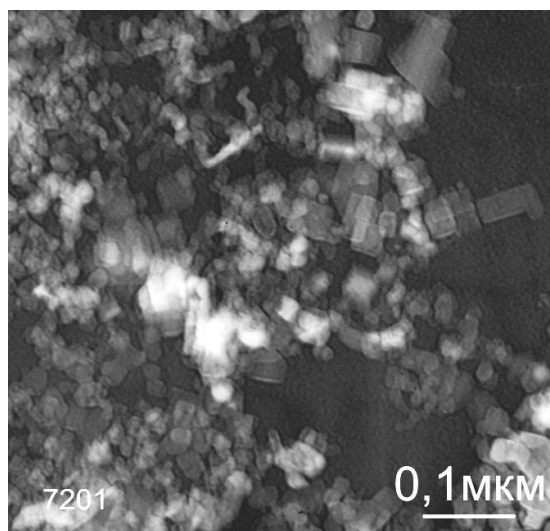


Рис. 16. Электронно-микроскопический снимок образца с частицами Ni.  
Катализатор - 20% спиртовой раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (аэрозоль)

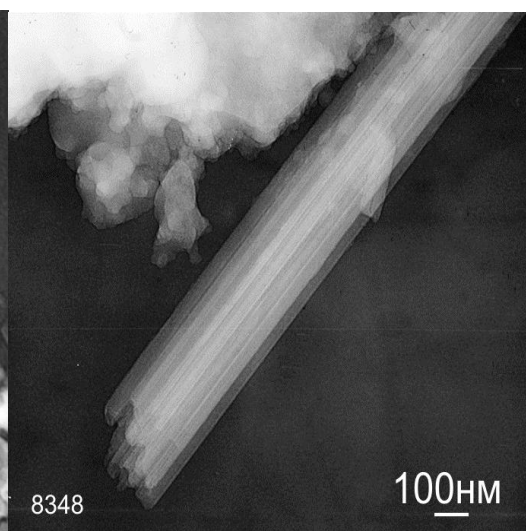


Рис. 17. Электронно-микроскопический снимок образца со жгутами УНТ.  
Катализатор - 20% спиртовой раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (аэрозоль)

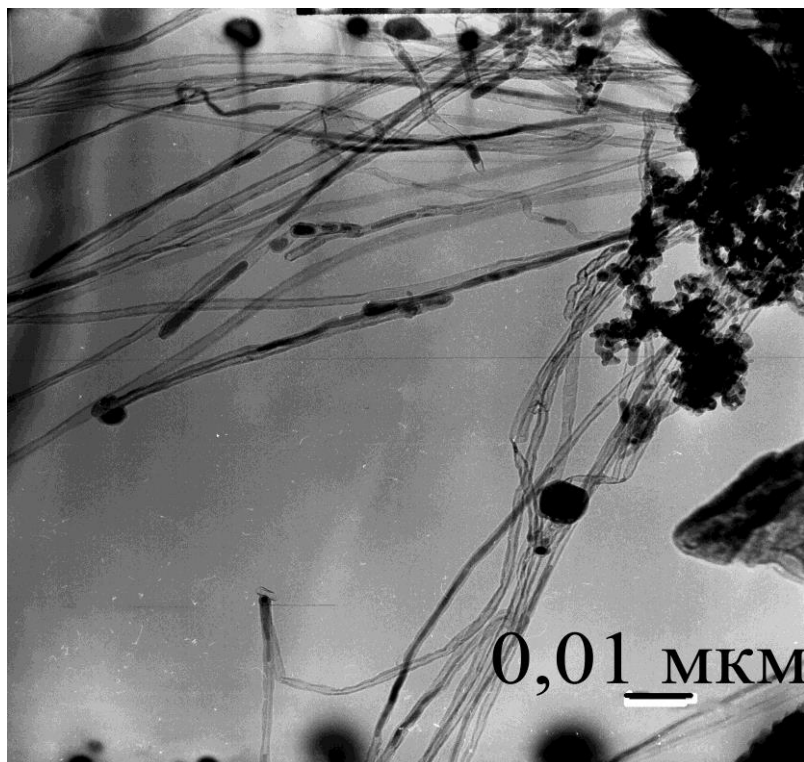


Рис. 18. Электронно-микроскопический снимок образца. Катализатор - никромовая подложка.

### 8. Механизм сажеобразования

Многие исследователи рассматривают в качестве предшественников зародышей сажевых частиц сажи полициклические ароматические углеводороды [94]. Так, в [8] в диффузионном пламени ацетилена 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. Детально этот механизм рассмотрен в [42].

Как известно, сажевые частицы приобретают заряд на ранних стадиях сажеобразования. Исследования показали [95], что в начальный момент времени частицы заряжаются, в основном, отрицательно. При этом сам процесс зарядки определяется, в основном, взаимодействием сажевых частиц с электронами, имеющими малую массу и высокую подвижность, а следовательно, и большое значение коэффициента прилипания. С течением времени за счет взаимодействия заряженных, в основном, отрицательно, сажевых частиц с положительными ионами (главным образом, с  $C_2H_3O^+$ ,  $C_3H_3^+$ ) распределение наночастиц по заряду становится более симметричным [95, 97]. При этом, число положительных заряженных частиц примерно составляет 36 %, нейтральных – 24 % и отрицательно заряженных – 40 % [Савельев74]. Следует отметить, что именно симметричное распределение сажевых частиц по заряду было недавно зарегистрировано в пропан-воздушном пламени, а максимальный заряд частиц не превышал  $q = \pm 10 e$  [96]. Эти результаты были получены в пламени при атмосферном давлении и в пламени камер сгорания энергоустановок и подтверждают наличие ионной модели формирования сажи [98].

В работе [99] с помощью термохимического группового метода оценена энергетика превращений некоторых ПЦАУ и на основании полученных данных рассчитаны константы равно-

весия между ПЦАУ и  $H_2$  и  $C_2H_2$ . Важным результатом этой работы был вывод о наличии в однородной равновесной системе при  $T > 1700$  К, некоторых «критических», сильно конденсированных ПЦАУ, концентрация которых минимальна в широком диапазоне пределах внешних условий. Следствием этого вывода является заключение о наличии термодинамического барьера для процесса образования сажи в высокотемпературной однородной системе.

Результатами моделирования [100], установлено, что существуют два главных пути образования бензола в богатых топливом, предварительно перемешанных диффузионных пламенах, оба включают резонансно-устойчивые радикалы. Они включают в себя реакцию радикалов аллила и пропаргила и самопроизвольную реакцию радикалов пропаргила.

Для моделирования образования ароматических соединений и ПЦАУ в промышленном горении была использована подробная кинетическая модель [101]. 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 реактора идеального смешения предположительно была 1 500 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. 19. Видно, что детальные химические кинетические модели могут быть полезны для интерпретации экспериментальных данных.

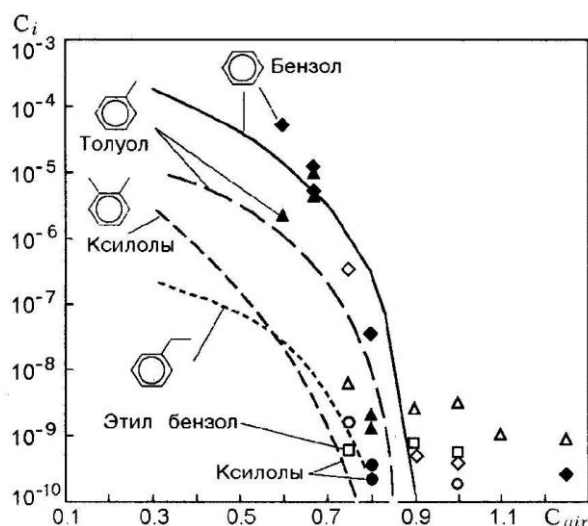


Рис. 19. Сравнение результатов эксперимента (светлые значки) с результатами детального химического кинетического моделирования (темные значки)

Экспериментальному и расчетно-теоретическому моделированию сажеобразования при окислении углеводов в ударных волнах посвящена работа [102].

### 8.1. 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 [94]. При низких температурах в ходе взаимодействия ацетилена с винилом образуется  $n-C_4H_5$ , который приводит к образованию бензола. Бензол- и фенил-радикалы могут превращаться по одной и той же реакции отщепления H (см. схему 1).

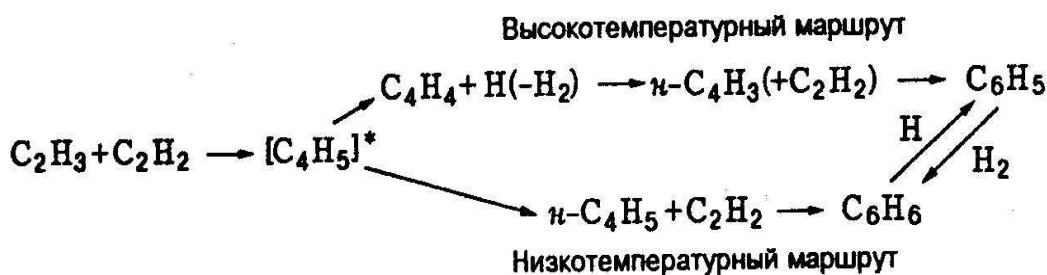


Схема 1

Расчеты [102] проводились в интервале температур  $1\ 500 \div 2\ 500$  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 [3]. Для реакций 60-87 эти константы неизвестны, и варьировались таким образом, чтобы получить максимальную концентрацию ПЦАУ. При этом предэкспоненциальный множитель изменялся в пределах  $10^{12} \div 10$ , что соответствует переходу от радикального механизма к ионному механизму образования полициклических углеводородов.

Н.Славинская и Р.Франк [103] разработали относительно короткий кинетический механизм (93 частицы и 729 реакций) для описания образования полиароматических углеводородов и их роста до 5 ароматических колец для пламен метана и этана на основе анализа данных в литературе за последние 30 лет. Детально проанализированы реакции ПЦАУ по низкотемпературному и высокотемпературным маршрутам до и выше 1550 К. На рисунке 1 представлены наиболее существенные реакционные пути образования молекул первого ароматического кольца для температур ниже 1550 К., где ключевой реакцией является реакция  $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_5\text{H}_5$ . При этой температуре пропоргил радикал реагирует с  $\text{C}_4\text{H}_3$  образуя первый  $\text{C}_5\text{H}_5$ . Реакции  $\text{C}_4\text{H}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4$  и  $\text{C}_4\text{H}_5$  с ацетиленом и этинилрадикалом соответственно играет заметную роль в образовании бензола в этом температурном режиме. Другие молекулы с одним ароматическим кольцом и радикалы с боковыми цепями образуются в реакции циклопентадиенила с ацетиленом и пропоргилем из фенила и бензола. Возможный реакционный путь стерина и фенилацетилена это окисление инденила в основной реакционной зоне, которая достаточно богата радикалами О, ОН,  $\text{NO}_2$ . Инденил может образовываться при рекомбинации  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_2$  в значительных количествах уже при температурах 1300 К.



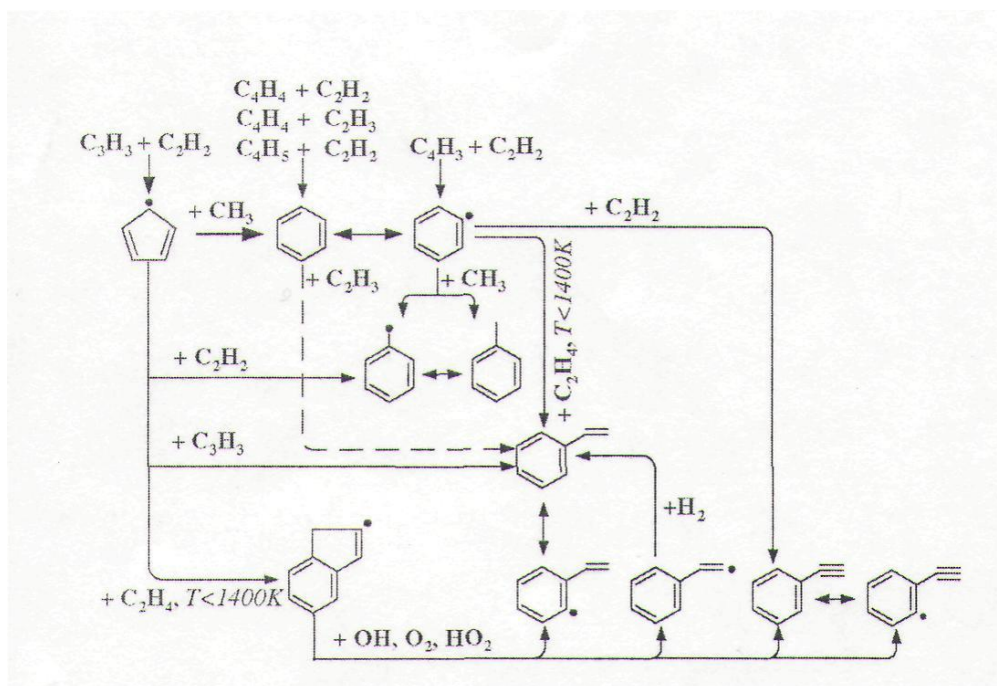
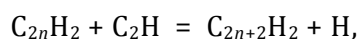


Рис. 20. Основные реакционные пути образования молекулы одного ароматического кольца при  $T < 1550$  К при исследованиях пламен метана и этилена.  $\text{H}_2\text{CCCH}$  обозначено как  $\text{C}_3\text{H}_3$ .

## 8.2 Механизм реакции образования сажи в пламени

В работе [104] разработана кинетическую модель сажеобразования, трактующая процесс образования первичного сажевого аэрозоля как химическую конденсацию «пересыщенного полиинового пара». В течение периода индукции сажеобразования молекула углеводорода исходного вещества пиролизуется, и в результате формируются два основных семейства углеводородов: полициклические ароматические молекулы и полииновые. По сравнению с довольно медленным наращиванием числа ароматических колец в молекуле ПЦАУ, которое требует пять-семь элементарных стадий, рост длины полииновой молекулы идет в одну стадию:



$n = 1, 2, 3, \dots$ . Вследствие этого, концентрации полииновых молекул  $\text{C}_4\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{C}_8\text{H}_2$  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, явились основными аргументами в пользу предположения о том, что именно эти молекулы представляют собой газообразные сажевые предшественники, что составляет базис полииновой модели.

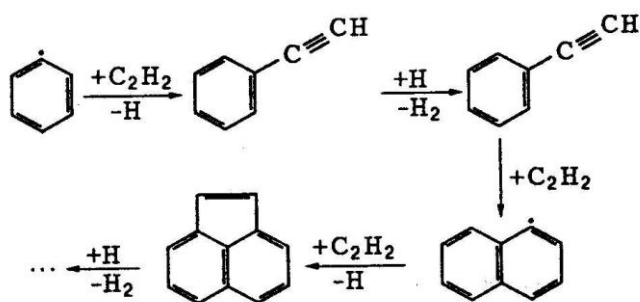


Схема 2

Теоретическая разработка «ароматического» пути образования сажи состояла в том, чтобы показать, каким образом ароматические компоненты могут коагулировать с образованием первичных частиц аэрозоля. Одним из путей роста ПЦАУ и сажи является предложенный в работе [105] механизм, в котором идет последовательное наращивание циклов в реакциях с участием ацетилена (механизм отщепления H и присоединения C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, см. схему 2). Значимость данной реакции была подтверждена в первой же попытке численного моделирования подробной реакции кинетики роста ароматики.

### 8.3 Детальное моделирование образования ПЦАУ и сажи

Считается, что полициклические ароматические углеводороды являются ключевыми промежуточными соединениями в сажеобразовании [105-107]. В настоящее время широко используется схема эволюции сажеобразования, состоящая из следующих параллельных процессов:

(а) Нуклеация частиц. ПЦАУ больших размеров в основном формируются путём 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 [105-107], реакционные стороны которых активируется отщеплением водорода, в то время как рост конкурирует с окислением с участием O<sub>2</sub>, OH и O. Ацетилен и ПЦАУ возможно являются частицами роста; их относительный вклад, по-видимому, зависит от условий. [108-111]. Снижение скорости роста поверхности с растущим размером частиц согласуется с уменьшением экспериментально наблюдаемых отношений H/C [112-114, 42].

(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 [105].

В [115] разработана детальная кинетическая модель, описывающая образование и расход ПЦАУ и сажи при горении богатых топливом смесей. Механизм реакций состоит из 1 102 газофазных и 5 502 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  $\approx 75\%$  конечной массы частиц, и реакции ацетилена с частицами радикалов – основной путь развития реакции роста поверхности - приводит к уменьшению концентрации ПЦАУ в послепламенной зоне. Коагуляция частиц, включающая BIN и BIN - радикалы, способствует образованию частиц все большего размера, в то время как окисление радикалами ОН играет незначительную роль в их уменьшении.

Для получения более полного количественного представления детальные сети реакций, описывающие образование и уменьшение концентрации ПЦАУ [116, 117] расширены до образования частиц [118, 119]. 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 [120]. Применялись два главных принципа: метод моментов [118] и секционный подход [119, 121]. 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 оба 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  $\sigma$  были определены на основе допущения сферических структур и концентрации  $1.8 \text{ г/см}^3$  [122]. Переход от газовых частиц к твердым, как предполагалось, зависит от таких условий как температура и давление. Основываясь на определении соединений, содержащих до 160 атомов углеродов в экстракте пламегенерирующего конденсированного материала [116], 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  $\approx 2000$  а.е.м. и диаметром  $\approx 1.5$  нм как зарождающихся частиц сажи [108, 42] и с определением сажи как неэкстрагирующихся частиц в случае гравиметрического определения их концентраций [123]. Было найдено, что уменьшение отношений Н/С и результирующее увеличение кривизны вызвано наличием (присутствием) пятичленных кольцевых структурных единиц и коррелирует во многих случаях с образованием фуллереновых структур [125, 126]. В работе [115] максимальный диаметр частиц, измеренный в экспериментах с одномерной гомогенной смесью низкого давления в пламени ацетилена [127, 43], были соотнесены со значением Н/С, определенным в сходных условиях [42].

Таблица 5

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

IN	B	Масса, а.е.м.	$C_xH_y$	$\sigma$ , нм	Н/С
	1	201-400	$C_{24}H_{12}$	0.85	0.50
	2	401-800	$C_{48}H_{24}$	1.07	0.50
	3	801-1600	$C_{96}H_{48}$	1.34	0.50
	4	1601-3200	$C_{193}H_{84}$	1.69	0.43
	5	3201-6400	$C_{388}H_{144}$	2.13	0.37
	6	6401-12,800	$C_{778}H_{264}$	2.68	0.33
	7	12,801-25,600	$C_{1560}H_{480}$	3.37	0.30
	8	26,601-51,200	$C_{3124}H_{912}$	4.24	0.29

				2
9	51,201-102,400	$C_{6256}H_{1728}$	5.35	0.27
				6
0	102,401-204,800	$C_{12528}H_{3264}$	6.73	0.26
				1
1	204,801-409,600	$C_{25088}H_{6144}$	8.48	0.24
				5
2	409,601-819,200	$C_{50240}H_{11520}$	10.6	0.22
			9	9
3	819,201-1,638,400	$C_{100608}H_{21504}$	13.4	0.21
			6	4
4	1,638,401-3,276,800	$C_{201472}H_{39936}$	16.9	0.19
			6	8
5	3,276,801-6,553,600	$C_{403456}H_{73728}$	21.3	0.18
			6	3
6	6,553,601-13,107,200	$C_{807936}H_{135168}$	26.9	0.16
			1	7
7	13,107,201-26,214,400	$C_{1617920}H_{245760}$	33.9	0.15
			1	2
8	26,241,401-52,428,800	$C_{3239936}H_{442368}$	42.7	0.13
			2	7
9	52,428,801-104,857,600	$C_{6483968}H_{835584}$	53.8	0.12
			3	9
0	104,857,601-209,715,200	$C_{12972032}H_{162201}$	67.8	0.12
			2	5
		6		

#### 9. Управление образованием ПЦАУ и сажи в режиме горения

Сажеобразование при горении – это сложный многостадийный процесс, где важную роль играют реакции образования и превращения ПЦАУ.

Несмотря на быстрый и сложный механизм реакций сажеобразования важным является проблема управления образованием ПЦАУ и сажи.

#### 9.1 Влияние химических добавок на образование полициклических ароматических углеводородов

Рассмотрим некоторые из полученных экспериментальных данных по влиянию химических добавок на сажеобразование. Металлические добавки (например, содержащие железо и марганец) обычно рассматривают как хорошие ингибиторы сажи в процессах горения [128-130]. С другой стороны, имеются экспериментальные исследования, которые показывают, что некоторые металлсодержащие добавки увеличивают концентрацию ПЦАУ и выход сажи в пламенах углеводородов [131].

Таблица 4 содержит информацию о влиянии некоторых химических соединений на образование сажи и ПЦАУ из ряда публикаций. Фейтелберг и др. [132] обнаружили, что добавки ферроцена и марганца при всех условиях увеличивают сажеобразование в этиленовых пламенах предварительно перемешанных смесей. Добавки не изменяют концентрации частиц  $C_1$ - $C_4$ . Выдвигая гипотезу, что железо на поверхности растущих сажевых частиц катализирует образование ПЦАУ из ацетилена, Ханн и Каралампопулос [133] обнаружили, что увеличение сажеобразования наблюдается при добавлении пентакарбонила железа к пламени предварительно перемешанной смеси пропана. Они характеризуют увеличение объемной доли сажи действием ядра оксида железа на начальную площадь поверхности сажи. Авторы также показывают, что в камерах сгорания, применяемых на практике, добавки железа могут катализировать окисление углерода через образование  $Fe_2O_3$  (выжигание сажи).

Булевич [134] и Салуца [135] показывают, что изменение концентраций добавок могут изменить характер действия из эффекта подавления дыма к увеличению для диффузионных пламен. Салуца [135] обнаружил, что введение добавок металла на разных высотах диффузи-

онных пламен может привести к разным последствиям. Самая низкая высота ввода добавок соответствует уменьшению уровня производства сажи. Введение при высоких уровнях изменяет влияние добавок от подавления на увеличение сажеобразования. Доступные экспериментальные данные показывают, что влияние на выход сажи металлических добавок наблюдалось в предварительно перемешанных и диффузионных пламенах (таблица 4).

Влияние  $\text{HBr}$  и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  пламени акцепторов-радикалов на концентрацию молекул полициклических ароматических углеводородов (ПЦАУ) и их предвестников были определены на основе моделирования экспериментов для пламен предварительно перемешанной смеси и в перемешиваемом реакторе [136]. Результаты получают из механизма, который совмещает модель сажи и кинетической модели с реакциями, определяющими способность ингибирования пламени пентакарбонилем железа и  $\text{HBr}$ . Вблизи стехиометрических условий влияние радикала-акцептора очень большое. Увеличение эквивалентного соотношения снижает относительное влияние этих примесей. С увеличением эквивалентного соотношения, влияние добавок газовой фазы акцепторов исчезают.

Кинетические модели показывают, что влияние газовой фазы примесей приводит к увеличению образования ПЦАУ. Результаты данной работы подтверждают ранние предположения о том, что экспериментально наблюдаемое снижение образования макрочастиц, возможно, является результатом гетерогенных реакций оксидов железа, связанных с увеличением скорости окисления образованной сажи. Моделирование показывает, что содействие со стороны соединений пропаргила и механизмов для образования бензола зависят от эквивалентного соотношения. Первые преобладают в богатой системе, где соединение пропаргила соответствует для образования бензола, в то время как последние более важны при низких значениях эквивалентного соотношения.

Образование и разрушение загрязнителей – ароматических соединений и макрочастиц.

Таблица 4

Влияние металлсодержащего агента на ПЦАУ и сажеобразование [131]

Примеси	Топливо	Процесс	Влияние	Лит.
NaCl, KCl	$\text{C}_2\text{H}_4$	Ламинарное попутное диффузионное пламя	Na-не влияет; K-снижение объемной доли сажи; не влияет на количество концентрации	[137]
Na, K, Cs, Ca, Sr, Ba (соли)	$\text{C}_2\text{H}_4$ /воздух	Пламя предварительно перемешанной смеси	Значительное увеличение количественной концентрации Na, K, Cs (<1 ppm) и незначительное снижение выхода сажи.	[128]
Ферроцен, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$	Пламя предварительно перемешанной смеси	Увеличение производимой сажи. Не влияет на момент стадии возникновения сажи и частиц $\text{C}_1\text{-C}_4$	[132]
Ферроцен, производные ферроцена, органометаллические соединения железа, цинка, титана	Неочищенная нефть	Очаг огня	Ферроцен и его производные снижают образование сажи. Другие органометаллические соединения Fe, Ti, Zn не влияют	[138]
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	пропан	Пламя предварительно перемешанной смеси	Увеличение объемной доли сажи	[133]

ферроцен	$C_2H_4$ / воздух	Попутное диффузионное пламя	Усовершенствованный процесс саже- образования; герметизация Fe в саже вых частицах уменьшает сажу окисле- нием	[139]
ферроцен	Метан, ацетилен	Ламинарное попутное диффузионное пламя	Пламя $C_2H_2$ – не влияет на ПЦАУ; пла- мя метана – снижает ПЦАУ	[140]
Гидроксид калия	толуол	Жидкостно впрыскивающая печь	Увеличение твердой фазы ПЦАУ для слабых пламен; Увеличение концен- трации ПЦАУ не наблюдалось для го- рения с избытком топлива	[141]
Li, Na, Ba, K, Cs, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Al, S, Fe, Pb, Sr (соли)	$C_2H_2$ , $C_3H_8$	Диффузионное пламя	K и Cs имеют поведения сажи при вы- соких концентрациях но эффект про- движения при низких концентрациях	[134]
$Fe(CO)_5$	$C_2H_4$	Пиролиз после ударных волн	Эффект промотирования	[142]
HBr, $Fe(CO)_5$	$C_2H_4$ , $C_2H_6$ , $C_3H_8$	Пламя предварительно перемешанной смеси	Вблизи стехиометрических условий увеличивается концентрация ПЦАУ	[137]

## 9.2 Влияние электрического поля

Влияние электрического поля на процессы горения углеводородов представляет большой интерес для направленного химического синтеза и управления сажеобразованием в экологических целях. В [143] установлено, что даже электрическое поле малой напряженности существенно влияет на кинетику горения. Процесс образования сажи в углеводородном пламени в значительной степени определяется тем, что частица сажи в пламени приобретает положительный заряд [35, 144-146]. Этот процесс можно контролировать с помощью внешних электрических полей [74].

Воздействие электрического поля на процесс горения рассматривалось многими исследователями с позиции влияния на структуру и выход сажевых частиц. Однозначно определено, что, при приложении постоянного электрического поля на диффузионное пламя при атмосферном давлении, выход сажевых частиц значительно уменьшается, и при напряженности в 200 кВ/м снижение составляло 90% при отрицательной полярности и 70% при положительной полярности [147]. При этом форма пламени значительно менялась с увеличением прикладываемого напряжения и полярности. Температура на конце пламени при отрицательной полярности была примерно на 500 °С выше, чем в отсутствие электрического поля, и составляла на конце пламени 1800 °С, что не наблюдалось при положительной полярности. Был сделан вывод, что уменьшение количества сажи под воздействием электрического поля, было обусловлено окислением частиц сажи.

Из детального анализа размеров сажевых частиц, проведенных с помощью электронной микрофотографии, было установлено, что размеры частиц с диаметром 50 нм, полученные в опытах без приложения электрического поля, уменьшились до 10 нм в диаметре при наложении электрического поля в несколько кВ [147]. При этом, как показано в работе [148], с увеличением величины прикладываемого напряжения, частицы сажи становятся более однородными.

Известно, что электрическое поле действует на процесс зарождения сажевых частиц, влияет на их рост, а также то, что частица сажи в пламени приобретает преимущественно положительный заряд, [147, 73]. Согласно ионной теории [149], ионы типа  $C_nH_n^+$  являются активными центрами для роста сажевых частиц, что также существенным образом определяет кинетику процесса сажеобразования при воздействии внешнего электрического поля. При напряженности электрического поля в 200 кВ/м и выше, выделяемое Джоулево тепло становится сравнимо с тепловыделением за счет химической реакции, что повышает температуру пламени до 1800 °С и выше [147]. В [150] изучено влияние параметров постоянного электрического поля

– величины приложенного напряжения, полярности - на форму пламени, на выход и структурные характеристики образующихся частиц сажи, фуллеренов и ПЦАУ.

Исследования проводились при горении предварительно перемешанной смеси паров бензола с кислородом при атомарном соотношении  $C/O=1,0$  с добавлением 10 % аргона по объему на плоской горелке при давлении  $P=40$  Торр.

Использована электродная система игла-плоскость с межэлектродным расстоянием  $L=18$  см, расположенная в горелочном устройстве, выполненном из кварцевого стекла. В качестве плоскостного электрода служила матрица горелки. К электроду игле, размещенному в верхней части горелочного устройства, прикладывалось постоянное высоковольтное напряжение  $U$  отрицательной («минус» на электроде «игла») или положительной («плюс» на электроде «игла») полярности в диапазоне от 0,5 до 20 кВ. В результате наложения продольного электрического поля создавался отрицательный или положительный электрический разряд, который воздействовал на пламя.

Влияние электрического поля на пламя проявлялось визуально, начиная с  $U \geq 1,35$  кВ - для отрицательной полярности, и с  $U \geq 3,0$  кВ - для положительной полярности. Это влияние выражалось в сжатии, колебании, вытягивании, в сплющивании пламени, в превращении его в тюльпанообразную форму и других явлениях. При отсутствии электрического поля пламя горело устойчиво, без колебаний, имело форму цилиндра (по форме горелки) с параметрами:  $d=2,5$  см, высота светящейся зоны  $h=4,5$  см, отрыв от горелки  $\delta = 0,5$  см. При наложении электрического поля напряжением  $U=10$  кВ и выше, верхняя часть фронта пламени принимала вид волны (см. рис. 21), повторяя волнообразное воздействие на нее светящегося извилистого шнура тлеющего разряда, но отрыв пламени от горелки оставался неизменным.

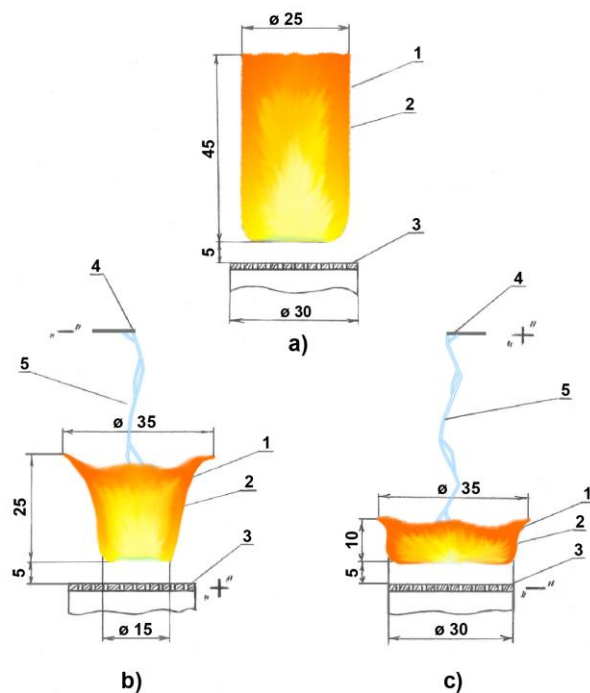


Рис.21. Вид и размеры пламени: а) без наложения электрического поля; б) при наложении электрического поля отрицательной полярности,  $U=10$  кВ; в) при наложении электрического поля положительной полярности,  $U=10$  кВ; 1- фронт пламени; 2 – средняя светящаяся часть; 3 – горелка; 4 – верхний электрод-игла; 5 – светящийся шнур тлеющего разряда.

Для положительной полярности, начиная с  $U \geq 10$  кВ, действие электрического поля на пламя усиливалось до такой степени, что приводило к гашению пламени. То есть, под действи-

ем электрического поля, положительные ионы и, увлекаемые ими нейтральные частицы, выносятся из фронта пламени в предпламенную зону и далее к отрицательному электроду – горелке, что и гасило пламя. При обратной полярности погасание пламени не происходило, что еще раз косвенно подтверждает преимущественное значение положительных ионов в организации процесса горения [73, 74].

Рентгеноструктурный анализ определил значения величин области когерентного рассеяния  $L_a$ ,  $L_c$ ,  $d_{002}$ , характеризующих структуру сажевого пакета, из которых составлена частица образца. Определено, что, независимо от величины прикладываемого напряжения и полярности в данных условиях эксперимента, высота сажевого пакета  $L_c$  и межслоевое расстояние  $d_{002}$  остаются неизменными, а длина поперечника сажевого пакета  $L_a$  подвержена большему изменению в сторону увеличения, табл.5.

Таблица 5

Рентгеноструктурный анализ образцов сажи

Наименование	До экстракции	После экстракции
$L_c, \text{Å}$	10,9	11,1
$L_a, \text{Å}$	60,95	45,73
$d_{002}, \text{Å}$	3,7	3,71

Увеличение  $L_a$  происходит в результате наращивания полициклических структур с боковыми цепями [18]. После выхода ПЦАУ при экстрагировании в среде бензола, величина  $L_a$  уменьшается, что приводит к образованию соединений с более высоким содержанием атомов углерода, сходных с графитом, (см. табл. 5).

Анализ полученных микрофотографий образцов сажи показал, что полученная сажа является полидисперсным веществом, а частицы по форме близки к сферическим. Средний арифметический взвешенный диаметр сажевых частиц  $d_{cp.}$ , максимальный  $d_{max}$  и минимальный  $d_{min}$  размеры приведены в табл. 6.

Таблица 6

Размер сажевых частиц в зависимости от приложенного напряжения и полярности

U, кВ	Размер частиц, d, Å					
	Полярность					
	Отрицательная			положительная		
	$d_{cp.}$	$d_{max}$	$d_{min}$	$d_{cp.}$	$d_{max}$	$d_{min}$
0	172	225	112	172	225	112
1	173	314	78	228	333	115
5	175	262	98	213	345	69
10	189	267	111	208	364	121
20	191	306	141	164	281	108

Электрическое поле способствует наращиванию размеров частиц сажи за счет изменения времени их пребывания в зоне роста. При положительной полярности происходит более интенсивное наращивание размеров частиц сажи. Однако более длительная задержка сажевых частиц в зоне горения и зоне действия электрического поля приводит к окислению сажевых частиц.

Изучены процессы сажеобразования при горении метан-кислородной смеси в электрическом поле при изменении прикладываемой разности потенциалов от нуля до 2,2 кВ с разной полярностью электродов [148]. Установлено, что при наложении электрического поля происходит уменьшение размеров сажевых частиц и выхода сажи.



В случае, когда положительный электрод находится у входа во II секции, образующиеся сажевые частицы заряжаются под действием термоэлектронной эмиссии и, получив положительный заряд, ускоряются внешним полем (рис.23). Вследствие более быстрого прохождения зоны горения сажевые частицы не успевают вырасти до размеров, характерных для процесса при отсутствии поля, чем и объясняется уменьшение массы сажи и размеров сажевых частиц.

В случае противоположного направления электрического поля сажевые частицы замедляются полем в области отрицательных зарядов.

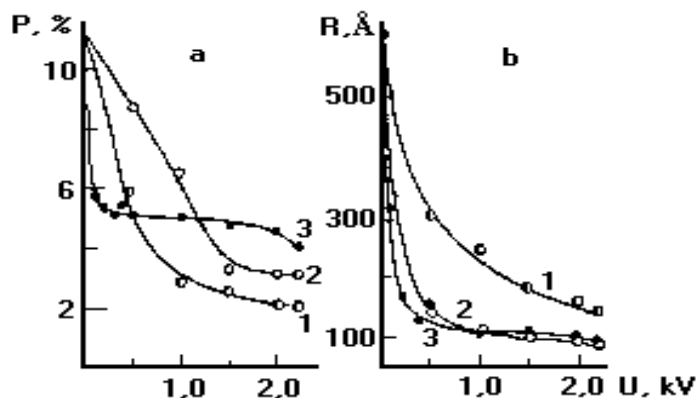


Рис.22. Зависимость сажевого выхода Р (а) и размеров сажевых частиц R (б) от полярности электродов. 1 -  $\mp$ ; 2 -  $\pm$ ; 3 -  $\mp$  (расстояние между электродами: для 1 и 2 - 90 мм, для 3 - 205 мм) [148].

Таким образом, результаты экспериментов показали, что воздействием внешнего электрического поля на сажеобразующее пламя можно управлять процессами, происходящими в пламени: воздействовать на устойчивость горения, влиять на процесс сажеобразования, осуществлять направленный химический синтез и создавать условия для выхода фуллеренов.

### 10. Холоднопламенное сажеобразование при горении углеводородов и структура фронта пламени

Область холодных пламен, как известно [151], охватывает температурный режим от 500-800 К для длинноцепочных углеводородов и 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, можно всегда 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 [152] при изучении холоднопламенного окисления пропан-кислородной смеси в соотношении 1:1, начиная с 720 К до 800 К, наблюдался осцилляционный режим окисления, сопровождавшийся сажевыделением. Из сравнения продуктов окисления (табл.7) можно предположить определенную связь сажевыделения с повышением концентрации этилена и оксида углерода, а также возможное изменение механизма превращения при незначительном повышении температуры реактора.

Таблица 7

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

T, K	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> CHO	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> 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	+

В [153] подчеркивается, 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.

### 10.1 Методика эксперимента и методы анализа

В [154] приведены описание реактора и методика эксперимента, а также данные по идентификации полициклических ароматических углеводородов (ПЦАУ) при низкотемпературном сажеобразовании в богатых пламенах бутана и пропана, соответствующие верхней температурной границе холодных пламен. Для изучения сажеобразования в пламени богатой метанкислородной смеси использована методика стабилизации пламени в двухсекционном раздельнообогреваемом реакторе [154,148].

Эксперименты проведены при атмосферном давлении и изменении температуры первой секции  $T_1$  от 723 до 873 К, а во второй -  $T_2 = 973 \pm 223$  К. Время контакта  $t = 2,5 \div 10,2$  с, соотношение компонентов  $CH_4:O_2$  изменялось от 1,5:1 до 2:1.

Установлено, что в ходе низкотемпературного сажеобразования при горении пропанкислородной смеси наблюдается пороговая максимальная температура пламени, независимая от величины температуры второй секции реактора, что, возможно, свидетельствует о лимитирующей стадии в режиме горения при образовании сажи.

### 10.2 Рентгенография частиц сажи

Анализ дифракционных спектров (ДРОН-1,5 с модифицированной коллимацией,  $CuK_{\alpha}$ -излучение) всех изученных саж [155] представляет суперпозицию трех рентгеноаморфных фаз: кислородсодержащая О-фаза, характеризующаяся положением пиков (002) при  $\Theta_1 = 3,7^\circ$ , богхеда или углеводородная Б-фаза с  $\Theta_2 = 9,4 \div 10,0^\circ$  и прографитовая кристаллическая Г-фаза с  $\Theta_3 = 12,0^\circ$ . Сравнительный анализ показал, что дифракционные спектры изученных саж значительно отличаются от промышленных образцов технического углерода, и прежде всего, присутствием в них фаз О и Б. С другой стороны, состав и количественное соотношение рентгеновских фаз оказываются близкими природным угольным образованиям - антрацитам. 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.8. [155] Значения величин области когерентного рассеяния  $L_a$ ,  $L_c$  и величин  $d_{002}$ , характеризующих структуру сажевого пакета, из которых составлена частица образца, рассчитаны из рентгенограммы. Здесь  $L_a$  - длина поперечника сажевого пакета,  $L_c$  - его высота и  $d_{002}$  - расстояние между двумя соседними слоями в сажевом пакете.

Таблица 8

$T_2, K$	$t, c$	$L_a, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$d_{002}, \text{Å}$	Кол-во плоских решеток	Вид образца
973	7	54	15,5	3,64	4	Сажа
1103	7	50,7	22	3,62	6	Сажа
973	7	42,7	24,3	3,55	7	Пироуглерод

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

### 10.3 Образование ПЦАУ в низкотемпературных сажистых пламенах

В табл.9 приведены данные по экстракции саж, образующихся из пламени метана и пропана [16, 156], из которой видно, что если наибольшее количество ПЦАУ метановой сажи рав-

но 22,31%, то в пропановой саже оно равно 50,25 %. Кроме того, из таблицы видно, что при переходе от пламени метана к пламени пропана температура реактора, при которой наблюдается максимальное содержание ПЦАУ, понизилась на 100 К при значительном уменьшении  $T_1$ . Рассмотренные данные позволяют предположить, что в режиме низкотемпературного горения метана и пропана предшественниками сажи являются ПЦАУ.

При экстрагировании полученных саж (технического углерода) обнаружено, что от 20 до 30 % вещества переходят в экстракт. Из данных хроматографического группового анализа видно, что экстракт содержит до 70% полиароматических соединений, до 17% смол, 10-11% асфальтенов и 1-2% парафиновых и нафтеновых углеводородов.

Анализ экстрактов саж проведен ИК- и УФ-спектроскопическими методами. 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 имеются смеси различных полиароматических соединений, соотношение которых зависит от условий получения сажи.

Таблица 9

Результаты экстракции саж, полученных при низкотемпературном горении метана и пропана (масса экстрагируемой сажи 1 г, расход  $\text{CH}_4$  - 2000  $\text{см}^3/\text{мин}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  - 1600  $\text{см}^3/\text{мин}$ .) [16, 156]

№ образца	Расход $\text{O}_2$ , $\text{см}^3/\text{мин}$	$T_1$ , К	$T_2$ , К	Масса сухого остатка, мг	Выход сухого экстракта, %
Метан					
1	1150	832	873	223,1	22,31
2	1150	832	973	214,0	21,40
3	1150	832	1023	177,4	17,74
4	1400	298	298	301,5	30,15
Пропан					
5	2450	423	773	502,5	50,25
6	2450	423	873	410,2	41,02
7	2450	423	973	220,0	22,00

Сняты спектры флюоресценции растворов экстракта сажи в изооктане ( $\lambda=294$  и  $405$  нм) (рис.23). 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, имеющие высокие квантовые выходы флюоресценции в голубой и зеленой области спектра.

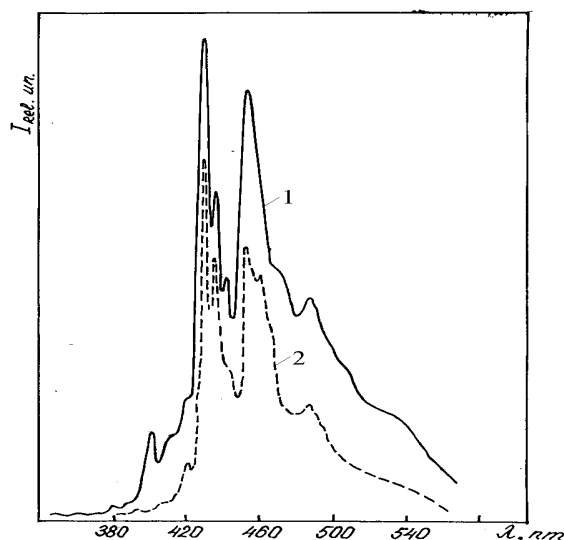


Рис.23. Спектры флуоресценции растворов экстракта сажи в изооктане ( $\lambda=294$  и  $405$  нм) [16]

#### 10.4 Парамагнетизм сажевых частиц

ПЦАУ и сажа, образующиеся при неполном сгорании топлива, обладают канцерогенной активностью, и вдыхание их в больших концентрациях способно вызвать внутренние генетические дефекты у живых организмов. В [157] подчеркивается важность изучения кинетики сажеобразования на начальных стадиях, и отмечается, что «молодые» сажевые частицы (С/Н = 2:1÷3:1) во много раз активнее «старых» (С/Н = 8:1÷2:1) (показателем «активности» служила амплитуда сигнала ЭПР). Количественные данные по парамагнетизму сажевых частиц практически отсутствуют, что связано с экспериментальными трудностями отбора проб, высокой реакционной способностью активных центров сажевых частиц и неоднозначностью их идентификации.

Сигнал ЭПР характеризуется  $g$ -фактором  $2,003 \pm 0,001$  [158]. Его форма для всех образцов симметрична относительно центра и хорошо описывается лоренцевой функцией. Ширина модуляции  $0,2$  мТл. Значение  $g$ -фактора и небольшая ширина сигнала указывают на то, что он обусловлен органическими парамагнитными соединениями, причем близость  $g$ -фактора к  $g$ -фактору свободного электрона ( $2,0023$ ) показывает, что сигналы сходны с сигналами продуктов низкотемпературного (до  $973$  К) пиролиза органических соединений [159]. Согласно существующим представлениям [159, 160], этот ЭПР сигнал может быть отнесен к неспаренным электронам, захваченным ПЦАУ.

Концентрация парамагнитных центров (радикалов) в образцах порядка  $10^{19}$ - $10^{20}$  спин/г. Исследовались концентрации радикалов, записанные в разные моменты времени после отбора проб саж (рис.16). Оказалось, что концентрация радикалов уменьшается во времени, причем в начальные моменты времени (около 20-24 часов) быстрее, по сравнению с дальнейшим протеканием процесса. Затем идет стабилизация изменения концентрации. Следовательно, можно утверждать, что частицы сажи в начальные моменты времени, так называемые «молодые» сажи, более активны, быстрее загрязняют окружающую среду и со временем «стареют». В начальные моменты времени из-за большого количества парамагнитных центров сажевые частицы проявляют высокую канцерогенную активность и загрязняют окружающую среду. Уменьшение концентрации связано с рекомбинацией радикалов на поверхности сажи.

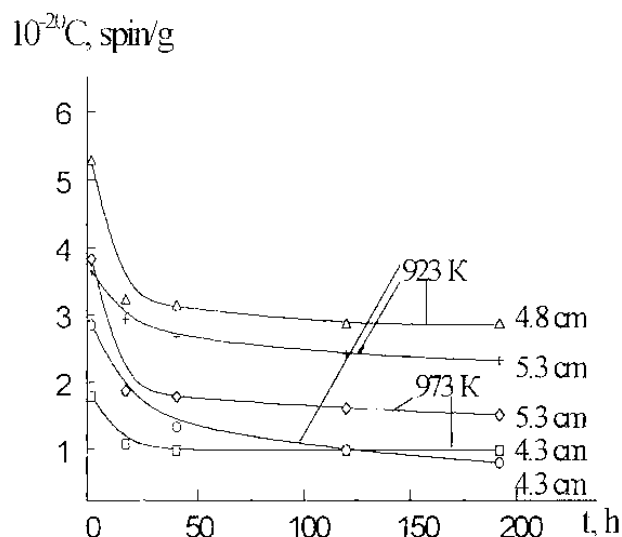


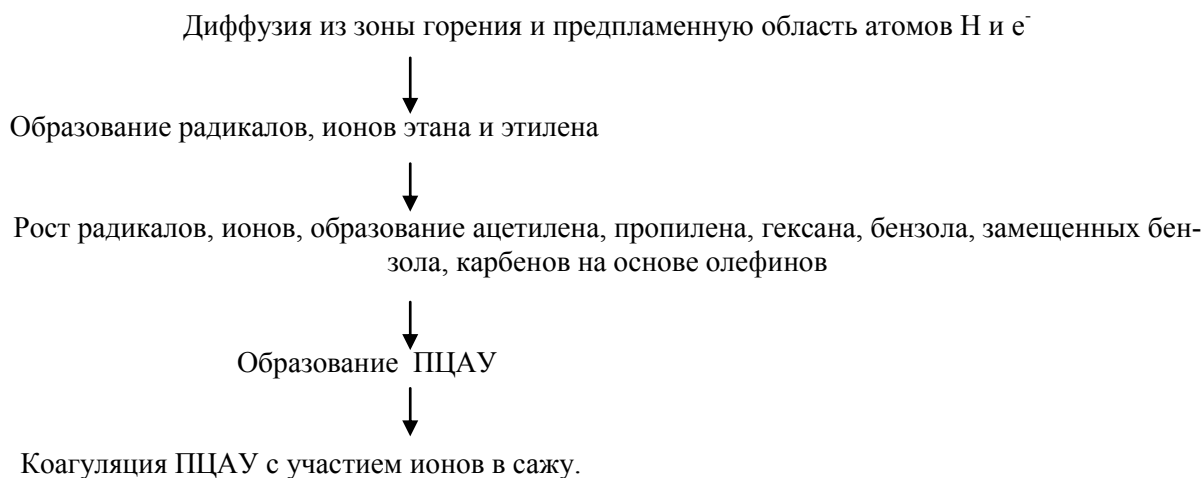
Рис.24. Зависимость концентрации радикалов в сажах от времени [158]

Уменьшение концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) или интенсивности сигнала ЭПР происходит, возможно, также из-за рекомбинации радикалов с образованием циклических димеров [160].

В [161] была обнаружена склонность ПЦАУ образовывать жидкокристаллическую фазу при необычно высоких температурах 480-500 °С. Объяснение заключается, по-видимому, в том, что сажевые частицы с адсорбированными на их поверхности ПЦАУ проходят фронт пламени с температурой 700-1000°С, т.е. подвергаются высокотемпературной закалке.

В [162] была исследована возможность получения мезофазных пеков на основе ПЦАУ, продуктов низкотемпературного горения углеводородов в режиме сажеобразования, а также изменения, происходящие в процессе термополиконденсации в химическом составе и структуре смол и пеков, определение оптимальных условий термополиконденсации. Мезофазные пеки, образующиеся при пиролизе продукта экстракции саж, дают возможность получения углеродных волокон, завоевавших широкое признание как композиционный материал, обладающий низкой плотностью и высокой прочностью при растяжении.

На основании анализа литературы и экспериментальных данных рассмотрена возможная схема холоднотемпературного сажеобразования:



## 11. Заключение

Рассмотрены феноменология появления сажи, 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. Изучено влияние электрического поля на процесс сажеобразования. Установлено, что при наложении электрического поля происходит уменьшение размеров сажевых частиц и выхода сажи; кроме того, при применении поля, ускоряющего положительно заряженные частицы, уменьшается межплоскостное расстояние. Исследование парамагнетизма сажевых частиц при низких температурах показало, что активность сажевых частиц связана с присутствием парамагнитных центров. Предложена схема холоднопламенного сажеобразования.

Автор выражает благодарность доц. Н.Г. Приходько за обсуждение статьи и Д.М. Нургожиной за подготовку рукописи к изданию.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Thomson J.J. *Phil. Mag.* V. 48, p. 547, 1899.
2. Wilson H.A. *The electrical properties of flames and incandescent solids.* London, University Press, 1912.
3. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. *Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ.* М.: Физматлит, 2003, - 352 с.
4. Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения: обзор // *Физика горения и взрыва.* 2005. Т. 41, № 6. С.137-156.
5. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene // *Nature* 1985. V. 318. P.162-163.
6. Gerhardt P., Löffler S., Homann K.H. The formation of polyhedral carbon ions in fuel-rich acetylene and benzene flames // *22<sup>nd</sup> Symp. (Intern.) on Combustion.* Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. P. 395-401.
7. Haynes B.S., Wagner H. Gg. Soot formation // *Prog. Energy Comb. Sci.* 1981. V. 7. P. 229-273.
8. Homann K.H., Wagner H.G. Some aspects of soot formation // *Dynamics of Exothermicity / J. Ray Bawen (Ed.). (Combust. Sc. Technol. Book Series; V. 2).* Carbon and Breach Publishers, 1996. P. 151-184.
9. Теснер П.А. Образование сажи при горении // *Физики горения и взрыва.* 1979. Т. 15, № 2. С. 3-14.
10. Wagner H.Gg. Soot formation in combustion // *17th Symp. (Intern.) on Combustion.* Pittsburgh: The Combustion Inst., 1979. P. 3-19.
11. Glassman I. Soot formation in combustion processes // *22nd Symp. (Intern.) on Combustion.* Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. P. 295-311.
12. Calcote H.F. The role of ions in soot formation // *Abstr. of the III Intern. Seminar on Flame Structure.* Alma-Ata. 1989.
13. E.J. Diez, C. Aalburg, P.B. Sunderland, D.L. Urban, Z.-G. Yuan, G.M. Faeth. Soot properties of laminar jet diffusion flames in microgravity // *Combust. Flame* 156 (2009) 1514-1524.
14. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. - 718 с.
15. Королев Ю.М. Рентгенография аморфных углеродных веществ: автореф. ... док. хим. наук: 02.00.04. - М.: ИХФ АН СССР, 1991. - 49 с.
16. Mansurov Z.A. Cool sooting flames of hydrocarbons // *Journal of Thermal Science,* 2001. - Vol. 10, № 3. - P. 269-280.

17. Вагнер Х.Г., Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения // Химия и химическая технология. Современные проблемы: ежегод. обзор статей ученых-химиков / под ред. проф. З.А. Мансурова. - Алматы, 2004. - С. 35-68.
18. Bonig M., Feldermann C., Jander H., et al. Soot formation in premixed C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flat flames at elevated pressure // 23rd Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1991. P. 1581.
19. Soot Formation in Combustion, Round Table Discussion / H. Bockhorn (Ed.). Heidelberg Springer Verlag, 1991.
20. Bockhorn H., Geitlinger H., Jungfleisch B., Lehre Th., Schon A., Streibel Th., Suntz R. Progress in characterization of soot formation by optical methods // Phys. Chem. Chem. Phys., №4, 2002, p. 3780-3793.
21. Schon A., Streibel T., Suntz R., Bockhorn H. Numerical and experimental analysis of soot formation in laminar diffusion flames along selected particle tracks // Proceedings of Combustion Institute. V. 29, 2002, pp.2399-2405.
22. Бокхорн Х., Зунц Р., Мансуров З.А., Колесников Б.Я. Некоторые вопросы анализа и управления сажеобразованием // Горение и Плазмохимия, том 1, №3, 2003, с. 235-251.
23. Bockhorn H., Fetting P., Heddrich A., Meyer U., Wannemacher G. and Filippov A.V., J.Aerosol Sci., 1988,19(5), 591.
24. Bockhorn H., Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, 2000, 358, 2659.
25. Will S., Schraml S. and Leipertz A., Optics Lett., 1995,20(22), 2342.
26. Hofeldt D.L.; SAE Paper No/930079 (1993).
27. Tait N.P. and Greenhalgh D.A., Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 1993, 97, 1619.
28. Roth P. and Filippov A.V., J. Aerosol Sci., 1996, 27(1), 95.
29. Will S., Schraml S. and Leipertz A., 26<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute. Pittsburgh, PA, 1996, p. 2277.
30. Mewes B. and Seitzman J. M., Applied Optics, 1997,36,709.
31. Snelling D. R., Smallwood G. J., Campbell I. G., Medlock J. E. and Gulder L., AGARD Conference Proceedings, 1997, vol. 598, p. 23
32. Eckbreth A. C., J. Appl. Phys., 1977,48(11), 4473.
33. Appel J., Jungfleisch B., Marquardt M., Suntz R. and Bockhorn H., 26th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1996, p. 2387.
34. Santoro R.J. and Shaddix C.R., in: Applied Combustion Diagnostics, ed. K. Kohse-haus and J. B. Jeffries, Taylor & Francis, New York, 2002.
35. Mayo R. Y. and Weinberg F. G., Proc. Roy. Soc. A, London, 1970,319,351.
36. Horman K.H., Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 1979,83,733.
37. Tien C.L. and Lee S.C., 18th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988, p. 1159.
38. Flesch T., McCarthy. C., Basn, A., Udovich. C. et al. "A New Clean Diesel Technology: Demonstration of ULEV Emissions on a Navistar Diesel Engine Fueled with Dimethyl Ether," SAE paper 950061, in Proceedings of the International Congress and Exposition, Detroit, Michigan.
39. 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.
40. Khan I. M. Formation and combustion of carbon in a diesel engine // Inst. Mech. Eng. Pros. 1969. V. 184, pt 35. P. 36-43.
41. 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.
42. Homman K.-H., Wagner H.G. Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames // 11th Symp. (Intern.) on Combustion, Pittsburgh: The Combust. Inst., 1967. P. 371-379.
43. Bonne U., Homann K.H., Wagner H.Gg. Carbon formation in premixed flames // Proc. Combust. Inst. 1965. V. 10. P. 503-512.

44. Petereit N. Untersuchung des Russwachstums in orgemischten atmospharischen Ethen-Flammen: Dissertation. Gettingen, 1992.
45. Böhm H., Bönig M., Felderman C., et al. Pressure dephendence 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.
46. Hyun I. Joo, Ömer L. Gülder. Soot formation and temperature structure in small methane-oxygen diffusion flames at subcritical and supercritical pressures// *Combust. Flame* 157 (2010) 1194-1201.
47. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature* 1985;318:162-163.
48. Gerhardt P., Löffler S., Homann K.H. The formation of polyhedral carbon ions in fuel-rich acetylene and benzene flames // 22<sup>nd</sup> Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. P. 395-401.
49. Howard J.B., McKinnon J.T., Makarovskiy Y., et al. Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in flames // *Nature* 1991, V. 352. P. 139-141.
50. Howard J.B., Lafleur A.L., Makarovskiy Y., Mitra S., Pope C.J., Yadav T.K. Fullerenes synthesis in combustion. *Carbon* 1992;30:1183-201.
51. Richter H., Labrocca A.J., Grieco W.J., Taghizadeh K., Lafleur A.L., Howard J.B. Generation of higher fullerenes in flames. *J Phys Chem B* 1997;101:1556-60.
52. Chowdhury K.D., Howard J.B., Vander Sande J.B. Fullerenic nanostructures in flames. *J Mater Res* 1996; 11:341-7.
53. Grieco W.J., Howard J.B., Rainey L.C., Vander Sande J.B. Fullerenic carbon in combustion-generated soot. *Carbon* 2000;38:597-614.
54. Howard J.B. Fullerenes formation in flames // 24<sup>nd</sup> Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1992. P. 933-946.
55. Frenklach M. Ebert L.B. Comment on the proposed role of spheroidal carbon clusters in soot formation. *J Phys Chem* 1988;92:561-3.
56. 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;97:13539-43.
57. Pope C.J., Howard J.B. Further testing of the fullerene formation mechanism with predictions of temperature and pressure trends. Twenty-fifth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1994, p. 671-8.
58. 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;96:841-57.
59. Grieco W.J., Lafleur A.L., Swallow K.C., et al. Fullerenes and PAH in low-pressure premixed benzene/oxygen flames // 27<sup>th</sup> Symp. (Intern.) on Combustion Inst., 1998. P. 1669-1675.
60. Bachmann M., Wiese W., Homann K-H. Fullerenes versus soot in benzene flames. *Combust Flame* 1995;101:548-50.
61. Ahrens J., Kovacs R., Shafranovskii E.A., Homann K-H. Online multi-photon ionization mass spectrometry applied to PAH and fullerenes in flames. *Rer Bunsenges Phys Chem* 1994;98:265-8.
62. Ahrens J., Bachmann M., Baum T., Griesheimer J., Kovacs R., Weilmunster P., Homann K-H. Fullerenes and their ions in hydrocarbon flames. *Int J Mass Spectrom Ion Process* 1994;138:133-48.
63. Bachmann M., Wiese W., Homann K.-H. Fullerenes versus soot in benzene flames // *Combust. Flame*. 1995. V. 101. P. 548-550.
64. Bachmann M., Wiese W., Homann K-H. PAH and aromers: precursors of fullerenes and soot. Twenty-sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute. Pittsburgh. 1996. p. 2259-67.
65. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C<sub>60</sub> and some related species. *Chem Phys Lett* 1986;128:501-3. Scott L.T. Fragments of fullerenes: novel syntheses, structures, and reactions. *Pure Appl. Chem.* 1996:68.291-300.



66. Богданов А.А., Дайнингер Д., Дюжев Г.А. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов // Журнал технической физики. - 2000. - Т. 70, вып. 5. - С. 1-7.
67. Золотухин И.В., Густов А.В. Анализ методов получения фуллеренов // Перспективные материалы. - 2002. - № 2. - С. 5-12.
68. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Mashan T.T., Lesbaev B.T. Formation of PAN, Fullerenes, Nanoparticles and Soot at Combustion of hydrocarbons in Electric Field. Proceedings of the 20<sup>th</sup> International Colloquium on the Dynamics of Reactive Systems, 2005, July 31-August 5, Montreal, Canada. CD, p.5.
69. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А. Образование фуллеренов в пламени при воздействии газового разряда // Известия НАН РК: серия химическая. - 2006. - № 2. - С. 15-18.
70. Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V. Influence of electron concentration and temperature on fullerene formation in a carbon plasma // Carbon. - 2003. - Vol. 41, № 1. - P. 173-178.
71. Степанов К.Л., Станкевич Ю.А., Станчиц Л.К. и др. Влияние электронной плотности на кинетику образования фуллеренов в углеродной плазме // Письма в журнал технической физики. - 2003. - Т. 29, вып. 22. - С. 10-15.
72. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Машан Т.Т., Мансуров З.А. Сажеобразование при горении бензол-кислородной смеси в электрическом поле при давлении 40 Торр // Горение и плазмохимия. - 2004. - Т. 2, №1. - С. 59-71.
73. Степанов Е.М., Дьячков Б.Г. Ионизация в пламени и электрическое поле. - М.: Металлургия, 1968. - 312 с.
74. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения / Пер. с англ.; под ред. В.А. Попова. - М.: Энергия, 1976. - 296 с.
75. Calcote H. F., Gill R.J. Comparison of the Ionic Mechanism of Soot Formation with a Free Radical Mechanism // Soot Formation in Combustion. Mechanisms and Models / Ed. H. Bockhorn. Springer Series in Chemical Physics. - Berlin: Springer, 1994. - Vol. 59. - P. 471-484.
76. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. - М.: Наука, 1987. - 590 с.
77. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Lesbaev B.T., Mashan T.T. Combustion of the Premixed Benzene-Oxygen Mixture in Electric Field at Low Pressure // 31st International Symposium on Combustion. - Heidelberg, 2006. - P. 164.
78. Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Левин В.Л., Приходько Н.Г. Новая характеристика C60 – C70 – фуллеренсодержащего вещества (по данным электронной микроскопии) // Вестник КазНУ: серия химическая. - 2005. - Т. 39, № 3. - С. 444-448.
79. Mansurov Z.A., Lesbaev B.T., Chenchik D.I., et. al. Synthesis of Fullerenes and Carbon Nanotubes in Flames // Book of abstracts. Inter. Conf. on Carbon. - Nagano, 2008. - P. 134-139.
80. A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama: Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, J. Cryst. Growth 32, 335-349 (1976).
81. S. Iijima: Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354, 56-58 (1991).
82. Morinobu Endo. Potential Applications of Carbon Nanotubes: Topics in applied physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg – 2008. – 13-61 P.
83. Z.A. Mansurov. Some applications of nanocarbon materials for novel devices / R. Gross et. al (eds.), Nanoscale Devices - Fundamentals and Applications, 355-368. 2006 Springer.
84. R.L. Vander Wai, T. M. Ticich, V.E. Curtis. Carbon 39 (2001) 2277-2289.
85. L. Yuan, K. Saito, W. Hu, Z. Chen. Chem. Phys. Lett. 346 (2001) 23-2S.
86. R.L. Vander Wat, L.J. Hall, G.M Berber. J. Phys. Chem. B 106 (2002) 13122-13132.
87. R.L. Vander Wai. Combust. Flame 130 (2002) 37-47.
88. Saveliev W. Merchan-Merchan, L.A. Kennedy, Combust. Flame 135 (2003) 27-33.
89. L. Yuan, T. Li, K. Sano. Proc. Combust. Inst. 29 (2002) 1087-1092.
90. W. Merchan-Merchan, A.V. Saveliev, L.A. Kennedy. Carbon 42 (2004) 599-608.
91. G.W. Lee, J. Jurng, J. Hwang, J. Combust. Flame 139 (2004) 167-175.

92. Ченчик Д.И., Приходько Н.Г., Шабанова Т.А., Мансуров З.А. Получение углеродных нанотрубок в пламени горелки на встречных струях // Ж. Горение и Плазмохимия. – 2009. Т. 7, № 1. – С. 24-30.
93. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Lesbaev B.T., Chenchik D.I. Control of the synthesis of fullerenes and nanotubes in hydrocarbon flames // Book of abstracts. First Asian carbon conference. – Delhi, 2009. – P. 9.
94. C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: progress towards closing the fuel gap // Progress in Energy and Combustion Science 32 (2006) 247-294.
95. Савельев А.М., Старик А.М. Особенности взаимодействия ионов и электронов с наночастицами в плазме, образующейся при горении углеводородного топлива // Журнал технической физики. – 2006. Т. 76, вып. 4. – С. 53-60.
96. Onischuk A.A., Di Stasio S., Karasev V.V., et al. Evolution of structure and charge of soot aggregates during and after formation in a propane/ air diffusion flame // J. Aerosol Sci. – 2003. – Vol. 34, № 4. – P. 383-403.
97. Савельев А.М., Старик А.М., Титова Н.С., Фаворский О.Н. // ДАН. 2004. Т. 397. №4. С. 467-473.
98. Calcote H.F. // Combust. And Flame. 1981. V. 42. № 2. P. 215-242.
99. Stein S.E., Fank A. High temperature stabilities of hydrocarbons // J. Phys. Chem., 1985, V.89, P. 3714-3725.
100. Miller J.A., Melius C.E. Kinetics and thermodynamic issues in the of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels // Combust. Flame. 1992. 1992. V. 91. P. 21-39.
101. 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, Cerman and Franch sections. 1999. P.7.
102. Власов П.А., Варнатц Ю. Кинетическое моделирование сажеобразование при пиролизе различных алифатических и ароматических углеводородов в ударных трубах // Хим. Физика. 2004. Т.23, № 10. С.39-46.
103. Slavinskaya N.A., P. Frank. A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethane flames // J. Combust. Flame 156 (2009) 1705-1722
104. 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.
105. 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.
106. Howard J.B. Carbon addition and oxidation reactions // Proc. Combust. Inst. 1990. V.23. P. 1107-1127.
107. Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames / J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 2027-2037.
108. Harris S.J., Weiner A.M. A picture of soot particle inception // Proc. Combust. Inst. 1988. V. 22. P. 333-342.
109. Benish T.G., Lafleur A.L., Taghizadeh K., Howard J.B. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and PAH as soot growth reactants in premixed C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – air flames // Proc. Combust. Inst. 1996. V. 26. P. 2119-2326.
110. Macadam S., Beer J.M., Hoffmann A.B. Soot surface growth by polycyclic aromatic hydrocarbon and acetylene addition // Ibid. P. 2295-2302.
111. 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.
112. 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.
113. 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.
114. 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.

115. 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.
116. Wang H., Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // Combust. Flame. V. 110. P. 173-221.
117. 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.
118. Frenklach M., Wang H. Detailed mechanism and modeling of soot particle formation soot formation in combustion, mechanism and models // Soot Formation in Combustion / H. Bockhorn (Ed.). (Springer Series in Chemical Physics; V. 59). Berlin: Springer Verlag, 1994, P. 165.
119. 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.
120. Krestinin A. Polyynes model of soot formation process // Proc. Combust. Inst. 1998. V. 27. P. 1557-1563.
121. 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.
122. Donnet J.-B., Bansal R.C., Wang M.-J. Carbon Black: Science and Technology. Second ed. New York: Dekker, 1993.
123. Lafleur A.L., Taghizadeh K., Howard J.B. et al. Characterization of flame-generated C<sub>10</sub> to C<sub>160</sub> 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.
124. 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.
125. Lafleur A.L., Howard J.B., Taghizadeh K., et al. Identification of C<sub>30</sub>H<sub>10</sub> dicyclopentapyrenes in flames: correlation with corannulene and fullerene formation // J. Phys. Chem. 1996. V.100. P.17421-17428.
126. Goel A., Hebggen P., Vander Sande J.B., Howard J.B. Combustion synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures // Carbon. 2002. V. 40. P. 177-182.
127. 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.
128. Haynes, B.S., Junder, H., and Wagner, H.Gg., Proc. Combust. Inst.18:1365 (1980).
129. Howard. J.B., and Kausch Jr., W. J., Prog. Energy Combust. Sci. 6:263 (1980).
130. Lahaye, J., Boehm, S., and Ehrburger, P., in Soot Formation in Combustion (H. Bockhorn, ed.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, p. 307.
131. Babushok, V.I., Tsang, W. and McNesby, K.L., Proc. Combust. Inst. 29:2315(2002)
132. Feitelberg. A. S., Longwell J. P. and Sarofim, A. F., Combust. Flame 92:241 (1993).
133. Hahn. D. W., and Charalampopoulos, T.T., Proc. Combust. Inst. 24:1007 (1992).
134. Bulewicz, E. M., Evans, D. G., and Padley, P. J., Proc. Combust. Inst. 15:1461 (1974).
135. Salooja, K.C., Nature 240:350 (1972).
136. Blevins, R.A. Fletcher, B.A. Benner. E.B. Steel, G.W. Mulholland, Proc. Combust. Inst. 29 (2002) 2325-2333
137. J.L. Durant, W.F. Busby. A.L. Lafleur, B.W. Penman, C.L. Crespi. Mutat. Res. 371 (1996) 123-157
138. Mitchell, J.B.A., Combust. Flame 86:179 (1991).
139. Zhang, J., and Megaridis, C.M., Combust. Flame 105:528(1996).
140. Kasper. M., and Siegmann. K., Combust. Sci. Technol. 140:333 (1998).
141. Wei. Y.-L., Chemosphere 37(3):509 (1998).
142. Tanke, D., Wagner, H. Cg., and Zaslanko I. S., Proc. Combust. Inst. 27:1597(1998).

143. Henson R. // *Combustion and Flame*. 1967. V.11.P.228
144. Wersborg B.L., Yeung A.C., Howard J.B.//*Prepr. 15th Symp. (Int.) on Combustion*. Pittsburg: The Comb. Institute, 1975. P. 1439-1448.
145. Herman K.H. *Ber. Bunz.//Phys. Chem.* 1979. V. 83. P. 733-745.
146. Weinberg F. //*Far. Soc. Symp.* 1973. P. 120-132.
147. Masahiro S., Toshihiro A., Masataka A. Control of soot emitted from acetylene diffusion flames by applying an electric field.//*Combustion and flame* 119. 1999, pp. 356-366.
148. Мансуров З.А., Меркулов А.А., Попов В.Т., Тулеутаев Б.К., Алмазов Н.С. Образование ультрадисперсной сажи при горении метана в электрическом поле.//*Химия твердого топлива*. 1994. № 3. С. 83-86.
149. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.:Химия, 1972, 135 с.
150. Z.A.Mansurov, N.G.Prikhodko, T.T.Mashan, B.T.Lesbaev. Study of soot formation at combustion of hydrocarbons at low pressure, *Материалы 7-го Азиатского Тихоокеанского Международного симпозиума по горению и утилизации энергии, Гонконг, 14-19 декабря, 2004 г.*
151. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
152. Погосян М.Д., Симонян Т.Г., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. Закономерности тепловыделения и накопления радикалов в области холоднопламенного и высокотемпературного окисления пропана. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1988.
153. Bohm H., Hesse D., Jander H., et al. The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames // *22nd Sump. (Intern.) on Combustion*, 1988. P.403-411
154. Mansurov Z.A. *Combustion, detonation, shock waves // Zeldovich Memorial*. 1994. V. 2. P. 51-54.
155. Mansurov Z.A. *Combustion, detonation, shock waves // Zeldovich Memorial*. 1994. V. 2. P. 51-54.
156. 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.
157. Wagner, H.G., in *Particulate Carbon: Formation During Combustion* (D.C.Siegla and G.W. Smith, Eds.), Plenum, New York, 1981, p.3.
158. Z.A. Mansurov, E.K.Ongarbaev, and T.T. Tutkabaeva. The Paramagnetism of Soot Particles in Propane-Oxygen Flames. *J. Comb. And Flame* 118:741-743 (1999).
159. Ingram, D., *ESR in Biology*, Mir, Moscow, 1965 (in Russian).
160. Waring, R., and Sloan, G., *Chem. Phys.* 40:772 (1964).
161. Мансуров З.А., Алдашев Р.А., Васютинская А.Г., Туткабаева Т.Т. Термополиконденсация смолы экстракции низкотемпературных саж// *Нефтехимия*.- 1995.- 35, 1. С. 62-66.
162. Васютинская А.Г, Алдашев Р.А., Мансуров З.А., Ю.М.Королев Рентгенографическое исследование пеков полученных из смол экстракции саж. // *Нефтехимия*, 2000, №1., т.40 -с. 58-61.