

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ MgO, BaO И Al₂O₃ В ПЛАМЕНИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННОЙ СМЕСИ. СВЯЗЬ СО СТРУКТУРОЙ ПЛАМЕНИ

П. С. Феннель, Дж. С. Деннис, А. Н. Хейхерст

Факультет прикладной химии Кембриджского университета, Кембридж, CB2 3RA, Великобритания
anh1000@hermes.cam.ac.uk

С помощью зондового пробоотбора исследованы процессы образования наночастиц оксидов магния, бария и алюминия в бедном (по горючему компоненту) кислородно-ацетиленовом пламени. Измерены распределения частиц по размерам и концентрации в различных зонах пламени. Рассмотрены возможные пути реакции окисления. Показано, что наночастицы MgO и BaO образуются в зоне высокой концентрации радикалов в пламени. Образование частиц Al₂O₃ затруднено из-за низкой скорости реакции $AlO + AlO_2 \rightarrow Al_2O_3$.

Ключевые слова: наночастицы оксидов металлов, кислородно-ацетиленовое пламя, структура пламени.

ВВЕДЕНИЕ

Ряд металлов образует в пламени стабильные оксиды и даже наночастицы этих оксидов. Последние неизбежно присутствуют в пламенах пиротехнических составов. Некоторые оксиды, такие как SiO₂ и TiO₂, производятся в пламени в промышленных масштабах. Целью данной работы является изучение того, где и как образуются в пламени частицы оксидов металлов Mg, Ba и Al, а также измерение их размеров, формы и концентраций. Показано, что существует явно выраженная зависимость этих характеристик от структуры пламени.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Предварительно перемешанные кислородно-ацетиленовые смеси сжигались при атмосферном давлении на охлаждаемой водой горелке (рис. 1), основной частью которой является бронзовая пластина с множеством отверстий диаметром 0.8 мм, расположенных в узлах гексагональной сетки. Типичный мольный состав свежей смеси был следующий: $[C_2H_2]/[O_2]/[N_2] = 1.0/7.0/10.6$, при этом кислород присутствовал в избытке. Адиабатическая температура пламени составляла 2 080 К, фактическая температура пламени — около

1 800 К в зоне реакций, с возрастанием до стационарной величины 2 000 К на расстоянии ≈ 10 мм от горелки. Над каждым отверстием горелки на высоте примерно $1 \div 2$ мм располагалась реакционная зона конической формы бирюзового цвета. Скорость продуктов горения равнялась 13 м/с при диаметре струи 20 мм. Весь углерод из горючего C₂H₂ превращался в CO₂ в продуктах горения, где мольные доли O₂ и CO₂ составили соответственно 0.25 и 0.11. Водный раствор MgCl₂, BaCl₂ или AlCl₃ вводился в свежую смесь до входа в горелку. При распылении 0.1-молярного раствора (0.1 М) результирующая концентрация всех металлсодержащих веществ в этом пламени составила около 13 ppm в предположении отсутствия конденсации.

На рис. 1 показаны вертикально расположенная горелка и кварцевый пробоотборник. Проба газа поступала в измеритель размера частиц DMS 500 фирмы Cambustion, который работает по принципу создания заряда на частицах и измерения их подвижности. Давление внутри пробоотборника пониженное: $0.30 \div 0.99$ атм. Проба из пламени поступала непрерывно через отверстие диаметром $0.2 \div 0.63$ мм и быстро смешивалась с отфильтрованным азотом, предварительно нагретым до ≈ 80 °С. При пониженном давлении в пробоотборнике в его отверстии устанавливалось звуковое течение, переходящее затем в сверхзвуковое, далее в ударную волну и, наконец, в дозвуковой поток, перед тем как проба газа сме-

P. S. Fennell, J. S. Dennis, A. N. Hayhurst.
Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge, CB2 3RA, England.

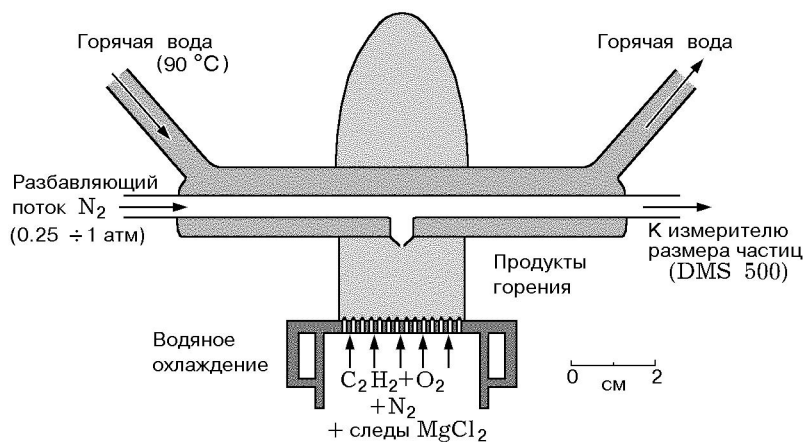


Рис. 1. Схема горелки и системы отбора пробы

шивалась с азотом-разбавителем. Горелку перемещали таким образом, чтобы отбор пробы из пламени осуществлялся из разных точек вдоль вертикальной и горизонтальной осей. Наблюдалось осаждение частиц снаружи вокруг пробоотборного отверстия в случае распыления 0.1 М раствора $MgCl_2$ в свежую смесь. Пробоотборник охлаждался водой с температурой 90 °С.

Проводилось также изучение характеристик частиц методом электронной микроскопии. Для этого сетку, состоящую из тонких медных проволок с покрытием $SiO + SiO_2$, проносили горизонтально сквозь пламя. Сетка находилась в продуктах горения около 0.1 с, иногда этот процесс повторялся несколько раз. При таком способе отбора частицы осаждались на сетке термофоретически, т. е. степень осаждения зависела от разности температур. Затем сетки с частицами изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Оказалось возможным оценивать эффективность отбора частиц, размер и форма которых легко измерялись на ПЭМ. Этот метод оказался наиболее подходящим для частиц крупнее 10 нм. Более мелкие частицы терялись на фоне неровностей сетки. С другой стороны, измеритель размеров DMS 500 исключительно быстро измерял концентрации частиц размером 5 ÷ 1000 нм.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Предполагалось, что магний и барий присутствуют в виде атомов (например, Mg), а также молекул (MgO , $MgOH$ и $Mg(OH)_2$). Кроме того, рассматривались твердые частицы

MgO (температура плавления 2862 °С). С использованием базы данных Института стандартов (NIST, США) вычислялось относительное содержание металлосодержащих веществ в условиях равновесия в пламени. В исследуемых очень богатых кислородом пламенах основными газообразными металлосодержащими веществами являются дигидроксид $Mg(OH)_2$, затем MgO , $MgOH$ и свободные атомы Mg. И конечно, в пламени происходит образование твердых частиц MgO , когда содержания металла достаточно для того, чтобы давление паров MgO превысило уровень насыщения. Почти весь хлор, вводимый в пламя в виде $MgCl_2$, превращается в газообразный HCl [1], остаток присутствует в виде свободных атомов Cl.

На рис. 2 показана зависимость от температуры полного парциального давления магнийсодержащих веществ с учетом образования частиц в пламени при различных фиксированных отношениях $[O_2]/[C_2H_2]$ в свежей смеси. Так, для типичного состава, упомянутого выше, при температуре пламени 2000 К, когда впрыскивался 0.1 М раствор $MgCl_2$, количество магния в пламени в 10 раз превышало необходимое для образования частиц твердого MgO . Напротив, при впрыске 0.001 М водного раствора $MgCl_2$ образования частиц не должно происходить. При температуре, превышающей 2200 К, частицы не должны образовываться и в случае 0.1 М раствора.

На рис. 3 приведены аналогичные данные для бедных (по горючему компоненту) кислородно-ацетиленовых пламен с добавками бария. Видно, что при введении 0.1 М раствора $BaCl_2$ в стандартное пламя с температурой

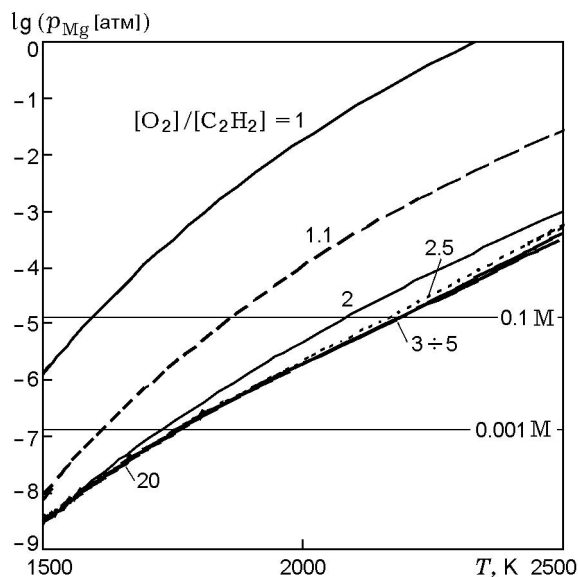


Рис. 2. Зависимость от температуры парциального давления магния в пламени, необходимого для насыщения и начала конденсации MgO при разных отношениях $[O_2]/[C_2H_2]$ в свежей смеси: горизонтальные линии — суммарные концентрации магнийсодержащих веществ при вводе в свежую смесь 0.1 М и 0.001 М растворов $MgCl_2$

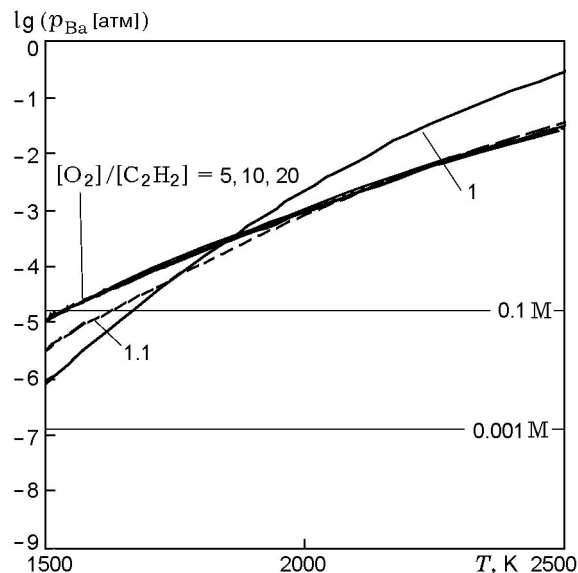


Рис. 3. Зависимость от температуры парциального давления бария в пламени, необходимого для насыщения и начала конденсации BaO при различных отношениях $[O_2]/[C_2H_2]$: горизонтальные линии — суммарные концентрации барийсодержащих веществ при вводе в свежую смесь 0.1 М и 0.001 М растворов $BaCl_2$

2000 К частицы BaO совершенно определенно не должны появляться. Температуру пламени пришлось бы понизить до ≈ 1500 К, чтобы образование частиц стало возможным.

Похожие данные для алюминия представлены на рис. 4. Так же, как и для Mg, в наибольшем количестве могут образовываться молекулы $Al(OH)_2$, затем $AlOH$. Более того, видно, что при введении 0.1 М водного раствора $AlCl_3$ в стандартное пламя с температурой 2000 К количество алюминия примерно в 10^5 раз превышает минимально необходимое для образования частиц твердого оксида. Для того чтобы образование частицы стало невозможным, температуру пламени пришлось бы поднять до ≈ 2700 К. Таким образом, с точки зрения образования частиц оксида наиболее предпочтителен алюминий, магний также может использоваться, а при использовании бария вообще не следует ожидать получения каких-либо частиц.

ТЕРМОФОРЕТИЧЕСКИЙ ОТБОР ПРОБ И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

На рис. 5 представлен электронно-микроскопический снимок нескольких частиц MgO,

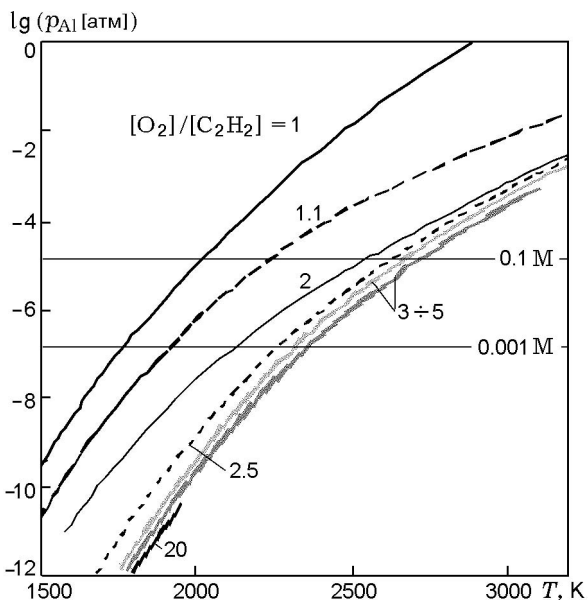


Рис. 4. Зависимость от температуры парциального давления алюминия в пламени, необходимого для насыщения и начала конденсации Al_2O_3 при различных отношениях $[O_2]/[C_2H_2]$: горизонтальные линии — суммарные концентрации алюминийсодержащих веществ при вводе в свежую смесь 0.1 М и 0.001 М растворов $AlCl_3$

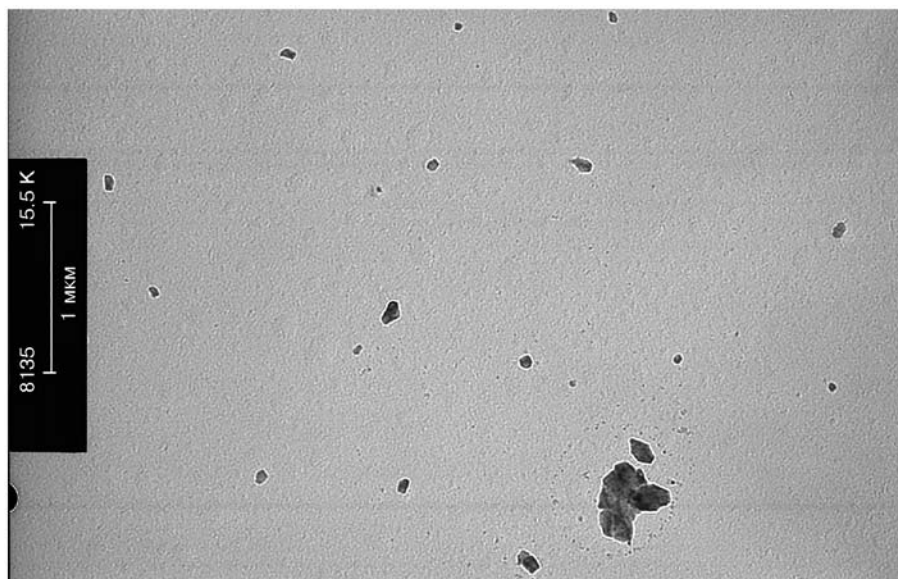


Рис. 5. Вид частиц на сетке с покрытием SiO/SiO_2 , пронесенной на расстоянии 40 мм от горелки сквозь пламя, в которое введен 0.2 М раствор MgCl_2 (время пребывания сетки в пламени ≈ 1 с)

отобранных из пламени ($[\text{C}_2\text{H}_2]/[\text{O}_2]/[\text{N}_2] = 1.0/9.5/12.3$, температура продуктов горения 1800 К) при введении 0.2 М раствора MgCl_2 . Для отбора частиц сетку проносили сквозь пламя несколько раз. Отобранные частицы выглядят угловатыми либо кристаллическими. Самая большая частица является агрегатом более мелких. Весьма неожиданным оказалось то, что удалось обнаружить всего лишь несколько частиц оксида, когда в различные пламена вводили алюминий.

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ, ИЗМЕРЕННЫЕ ПРИБОРОМ DMS 500

В первую очередь рассмотрим эксперименты с использованием магния. Типичные распределения частиц по размерам для степени разбавления в пробоотборнике от $n = 1$ (т. е. без разбавления азотом) до $n \approx 50$ представлены на рис. 6. Степень разбавления определим как отношение суммы объемных расходов разбавителя (N_2) и отобранного из пламени газа к объемному расходу отобранного газа. Диаметр отверстия пробоотборника 0.3 мм. На рис. 6 низкой степени разбавления соответствуют три отдельных пика. Наибольшее количество частиц содержит пик с максимумом при ≈ 20 нм. Этот первый пик примерно в 10^3 раз выше, чем второй (с максимумом

при ≈ 200 нм), и в 10^5 раз выше, чем третий или какой-либо из последующих пиков. С ростом разбавления максимум первого пика перемещается в область меньших размеров частиц (≈ 6 нм). В случае очень больших степеней разбавления также регистрируются пики, гораздо меньшие первого, с максимумами при 20 и 100 нм. Такое поведение предположительно можно объяснить влиянием быстрого разбавления азотом, что препятствует росту и агрегации частиц сразу после отбора. Таким образом, наиболее достоверными на рис. 6, по видимому, являются распределения при большом разбавлении.

Интегрирование распределения частиц по размерам дает полное число частиц всех размеров в единице объема пламени. Интегрированием также можно получить полную массу твердого MgO в единице объема пламени при условии, что частицы имеют сферическую форму и плотность сплошного твердого тела. На рис. 7, а представлены размеры частиц на максимуме первого пика распределения (см. рис. 6) в зависимости от степени разбавления. Данные получены для четырех диаметров пробоотборного отверстия. Для всех размеров отверстия наблюдается монотонный спад функции распределения, и при экстраполяции к большим отверстиям кривые стремятся к величине первого максимума, соответствующего разме-

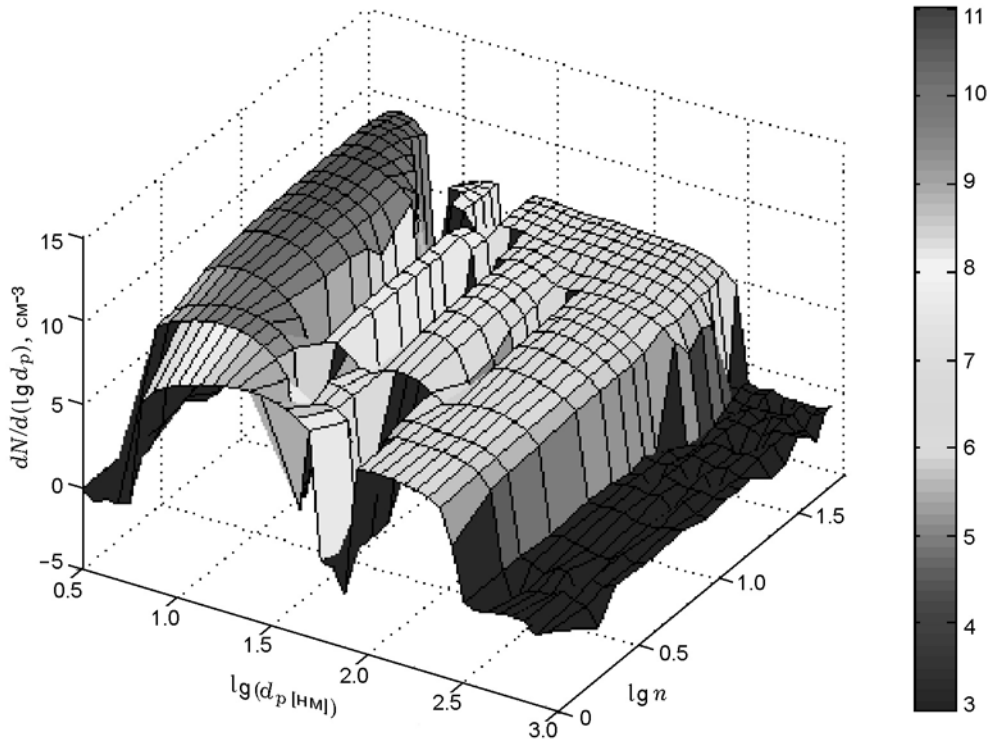


Рис. 6. Распределения частиц по размерам, измеренные в пламени с температурой 2000 К при введении 0.1 М раствора $MgCl_2$:

$[Mg]_0 = 13$ ppm, объемный расход отобранного из пламени газа, приведенный к нормальным условиям, ≈ 6.7 см³/с, диаметр пробоотборного отверстия 0.3 мм, давление в пробоотборнике ≈ 0.3 атм; все шкалы даны в десятичных логарифмах; n — степень разбавления

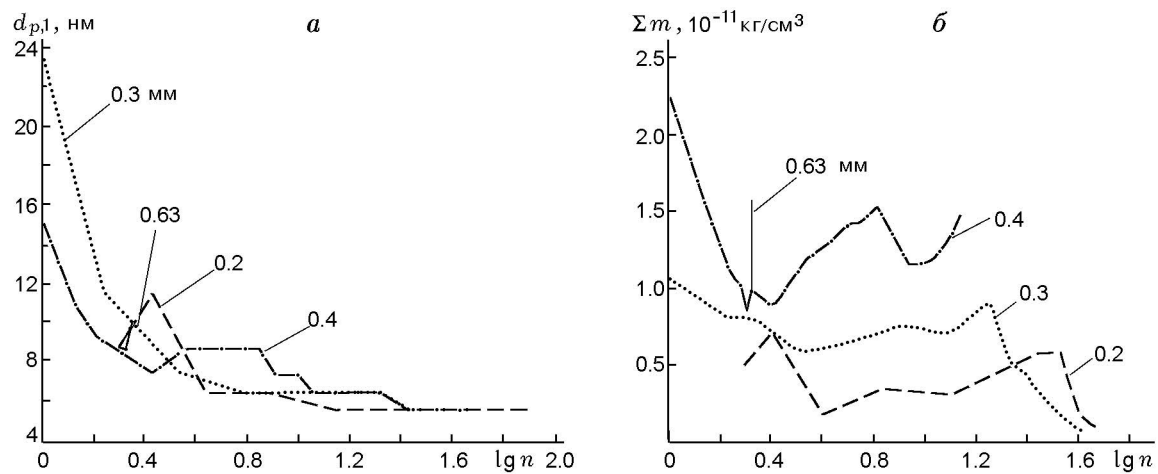


Рис. 7. Зависимости от степени разбавления положения максимума первого пика распределения частиц по размерам (а) и полной массы частиц (Σm) в первом пике (б) для пламени с температурой 2000 К при добавке 0.1 М раствора $MgCl_2$, определенные при различных диаметрах пробоотборного отверстия:

$[Mg]_0 = 13$ ppm, давление в пробоотборнике ≈ 0.3 атм, температура охлаждающей воды 90 °С

ру частиц ≈ 6 нм. На рис. 7,б показана полная масса оксидов MgO, соответствующих первому пику распределения, в зависимости от степени разбавления. Для каждого размера отверстия масса меняется слабо, а затем при большом разбавлении происходит резкий спад. Дополнительные исследования показали, что спад обусловлен тем, что течение азота внутри пробоотборника становится турбулентным. Этот вывод получил подтверждение в опытах, в которых внутрь пробоотборника вводилось препятствие, вызывающее локальную турбулентность: наблюдался резкий спад при более низких значениях объемного расхода азота. Важно отметить, что, согласно рис. 7, чем больше диаметр отверстия, тем большая масса MgO соответствует главному пику распределения. Это может быть объяснено меньшим количеством MgO, осевшего на кварце вокруг отверстия пробоотборника. Фактически, большая часть осадка зарегистрирована на внешней поверхности кварцевого сопла и лишь незначительное его количество обнаружено внутри заборного отверстия. Из рис. 7 видно, что достаточно иметь пробоотборное отверстие размером не менее 0.4 мм. При этом отверстие диаметром 0.2 мм совершенно определенно склонно к забиванию оксидом магния. Максимумы на распределении, измеренном при отверстии диаметром 0.4 мм, расположены в области размеров частиц $\approx 8, 30$ и 80 нм при сильном разбавлении пробы, что очень близко к данным рис. 6.

Интересно, что, когда в пламя впрыскивалась дистиллированная вода (или отсутствовал впрыск любой жидкости), высокий пик при размере частиц ≈ 10 нм исчезал, но при этом регистрировался пик для частиц размером ≈ 100 нм в случае, когда объемный расход азота был наибольшим. Этот факт был объяснен действием турбулентного течения азота, которое способствует потерям частиц MgO из потока. В случае магния подсчет полной массы MgO, полученного с использованием отверстий в пробоотборнике не менее 0.4 мм, показал, что действительно весь магний, введенный в стандартное пламя (например, в виде 0.1 М водного раствора $MgCl_2$), был зарегистрирован в виде частиц MgO. Это подтверждает корректность вышеописанной процедуры отбора пробы. В действительности первый пик распределения содержит 70 % MgO, второй пик — 3 %, третий — 27 % (по массе).

Эксперименты с изменением давления внутри пробоотборника от 0.3 до 0.99 атм не показали резких изменений в распределении частиц по размерам, когда при давлении 0.6 атм и ниже устанавливался звуковой режим истечения газа через отверстие пробоотборника. Подобным образом не было отмечено никаких других существенных изменений при постепенном изменении давления, кроме небольшого зарегистрированного увеличения ширины пиков при более высоком давлении внутри пробоотборника. Замена горячей воды (≈ 90 °C) в системе охлаждения на холодную (≈ 20 °C) привела к уменьшению массы регистрируемых частиц. Это, возможно, обусловлено усилением термофоретического оседания частиц на внутренние стенки пробоотборника. Увеличение количества вводимого в пламя магния слегка сдвигало пики распределения в сторону больших размеров. Соответственно, суммарная масса частиц росла пропорционально количеству вводимого магния.

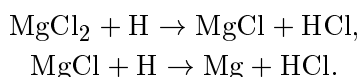
Еще одно важное наблюдение состоит в том, что в случае введения в пламя магния распределение частиц по размерам не зависело от того, из какой зоны проводился отбор, за исключением дальних внешних краев, где сказывалось охлаждение воздухом из окружающей среды. Этот вывод справедлив даже при расположении пробоотборника в непосредственной близости от верхней границы реакционной зоны пламени. Последнее означает, что частицы образуются в пределах реакционной зоны, после чего с ними не происходит ничего существенного. Время пребывания в зоне реакций составляет ≈ 25 мкс, поэтому формирование частиц должно происходить за время, гораздо меньшее 25 мкс, т. е. быть очень быстрым. Следовательно, анализировать процесс образования частиц (см. ниже) следует не в пределах зоны продуктов горения, а в неравновесных условиях реакционной зоны пламени.

Ввод бария в пламя приводит к образованию частиц оксида, распределение которых очень похоже на распределение в случае магния. Удивительно то, что частицы вообще были зарегистрированы, так как их не должно быть, если исходить из условий равновесия в зоне продуктов горения, где температура выше, чем в зоне реакций. Кроме того, концентрации радикалов в реакционной зоне гораздо выше, чем в продуктах горения. Из рис. 3 следует, что при введении 0.1 М раствора $BaCl_2$

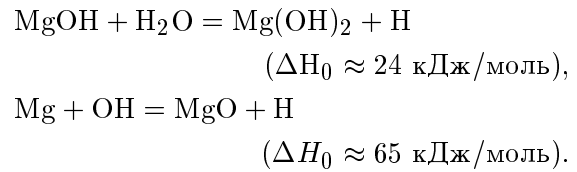
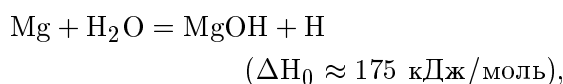
в стандартное пламя для образования частиц потребовалось бы охладить газы ниже 1500 К. Обсудим это ниже. С другой стороны, удивительно то, что в случае алюминия в пламени с температурой 1800 К образуется крайне малое количество частиц, тогда как термодинамика предсказывает превращение всего алюминия в частицы Al_2O_3 .

ОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЕ

Рассмотрим, что происходит при впрыске в свежую смесь водного раствора $MgCl_2$. Капли достаточно малы для того, чтобы вода испарилась еще до горелки. В результате образуются мельчайшие кристаллики, которые в пламени быстро плавятся и испаряются. Известно, что $MgCl_2$ плавится при температуре 714 °С и кипит при 1412 °С. Одно из последствий сжигания C_2H_2 в избытке кислорода состоит в том, что для реакционной зоны пламени характерно наличие свободных радикалов H, OH и O в концентрациях, намного превышающих конечные равновесные концентрации в зоне продуктов горения [2]. В начальной части зоны продуктов такого пламени происходит рекомбинация этих радикалов, и таким образом достигается равновесие. Определим γ как коэффициент неравновесия, равный отношению концентрации радикала в данной точке пламени к его равновесной концентрации при температуре продуктов горения: $\gamma_{OH} = [OH]/[OH]_{eq}$; $\gamma_H = [H]/[H]_{eq}$ и $\gamma_O = [O]/[O]_{eq}$. Для пламен с избытком кислорода известно [2], что в первом приближении $\gamma_H \approx \gamma_{OH}^3$ и $\gamma_O \approx \gamma_{OH}^2$. Типичные значения γ_{OH} лежат в диапазоне $1 \div 10$, так что γ_H может достигать значения 10^3 , что подтверждается расчетами, проведенными с помощью пакета программ CHEMKIN. В этих условиях свободные молекулы $MgCl_2$ (из распыленного водного раствора $MgCl_2$) освобождаются [1] от хлора в реакционной зоне следующим образом:



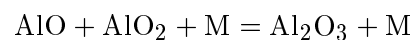
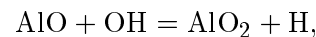
Атомарный магний очень быстро приходит в равновесие по следующим обратимым реакциям [1]:



Это наиболее вероятный путь (а также самый быстрый, так как постоянные времени реакций измеряются микросекундами) образования свободных молекул MgO. Следует отметить, что имеют место соотношения вида $[Mg]/[MgOH] \propto [H]$, $[Mg]/[Mg(OH)_2] \propto [H]^2$ и $[MgO]/[Mg] \propto [OH]/[H]$. Следовательно, $[MgO]/[Mg(OH)_2] \propto [H][OH] \propto \gamma_{OH}^4$. Кроме того, если $Mg(OH)_2$ — главный магнийсодержащий компонент пламени, то сверхравновесные концентрации радикалов в начале пламени поднимают концентрацию MgO в γ_{OH}^4 или в 10^4 раз.

Образование BaO происходит подобным же образом. Рост концентрации BaO в реакционной зоне, обусловленный сверхравновесной концентрацией свободных радикалов, является наиболее вероятной причиной того, что частицы BaO удается наблюдать. Конечно, другой причиной является более низкая температура зоны реакций по сравнению с температурой продуктов горения.

Реагирование третьего исследованного металла, Al, происходит более сложным образом, благодаря присутствию оксидов Al и AlO_2 . Их концентрации связаны с концентрациями Al_2O_3 и дигидроксида $Al(OH)_2$. В равновесии ($\gamma_H = \gamma_{OH} = \gamma_{OH} = 1$) большая часть алюминия содержится в дигидроксида $Al(OH)_2$. Дополнительные реакции



приводят к образованию молекул Al_2O_3 в газовой фазе, хотя они никогда, по-видимому, не наблюдались экспериментально. Если по этим двум реакциям устанавливается равновесие, это может означать, что $[AlO_2] \propto 1/\gamma_{OH}^2$ и $[Al_2O_3] \propto \gamma_{OH}^6$. Однако образование газообразного Al_2O_3 из AlO и AlO_2 в последней тримолекулярной реакции происходит, вероятно, относительно медленно, и этим может объясняться медленное образование твердых частиц Al_2O_3 в этих пламенах. Таким образом, нуклеационная стадия образования молекул Al_2O_3 имеет кинетическое ограничение, которое подавляет формирование твердых частиц Al_2O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы MgO и BaO образуются только в реакционной зоне богатого кислородом пламени, где температура относительно низка и концентрации радикалов намного выше равновесных. Исключительно быстро образуясь в зоне реакций, наночастицы BaO, по видимому, не исчезают в зоне продуктов горения, где они должны быть термодинамически неустойчивы. Возможно, в некоторых предыдущих публикациях по магнию и щелочным металлам не уделялось достаточного внимания образованию наноразмерных частиц оксидов. Частицы Al₂O₃ с трудом образуются в пламени, несмотря на их несомненную термодинамическую стабильность, возможно, благодаря от-

носительно медленному образованию молекул Al₂O₃ в газофазной реакции AlO + AlO₂ → Al₂O₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Schofield K.** The flame chemistry of alkali and alkaline earth metals // Gas Phase Metal Reactions / A. Fontijn (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 1992. P. 529–571.
2. **Goodings J. M., Hayhurst A. N.** Heat release and radical recombination in premixed fuel-lean flames of H₂ + O₂ + N₂: Rate constants for H + OH + M → H₂O + M and OH + HO₂ → H₂O + O₂ // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1988. V. 84. P. 745–762.

Поступила в редакцию 28/VI 2006 г.
