КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ



STRUCTURAL MATERIALS

НАНОСТРУКТУРЫ NANOSTRUCTURES

НАНОСИСТЕМЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Статья поступила в редакцию 30.09.15. Ред. рег. № 2367

УДК 536.46

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

NANOSYSTEMS: SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATION

The article has entered in publishing office 30.09.15. Ed. reg. No. 2367

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА САЖИ В ПЛАМЕНИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

О.В. Васильева¹, С.И. Ксенофонтов², А.Г. Краснова¹, А.В. Кокшина¹

¹Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова РФ 428023, Чувашская Республика, г. Чебоксары, Московский пр., 15 тел.: +7(8352)58-30-36

²Чувашский государственный педагогический университет имени И.Я. Яковлева РФ 428000, Чувашская Республика, г. Чебоксары, ул. К.Маркса, 38 тел.: +7(8352)62-03-12; e-mail: dprostokvashino@rambler.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.19.014

Заключение совета рецензентов: 09.10.15 Заключение совета экспертов: 16.10.15 Принято к публикации: 23.10.15

Выявлены активные центры в ансамбле частиц сажи, места их дислокации и характер структуры. Изучены особенности механизма образования и физико-химические свойства пиролитической пленки в пламени углеводородных топлив.

Комплексная методика, включающая ИК-спектральный анализ, пробоотбор конденсированных продуктов сгорания, изучение топографии поверхности сажевых частиц, определение оптических констант, выявление яркостных неоднородностей в пламени, – может быть применена при изучении механизмов сажеобразования в гетерогенных конденсированных средах.

Ключевые слова: структура и свойства сажи, пленка пиролитического углерода, спектральная характеристика, оптические постоянные.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF SOOT IN HYDROCARBON FLAMES

O.V. Vasileva¹, S.I. Ksenofontov², A.G. Krasnova¹, A.V. Kokshina¹

¹Chuvash State University named after I.N. Ulyanov
15 Moskovsky ave., Chuvash Republic, Cheboksary, 428023 Russian Federation ph.: +7(8352)62-03-12
²Chuvash State Pedagogical University named after I.Y. Yakovlev,

38 Karl Marks st., Chuvash Republic, Cheboksary, 428000 Russian Federation ph.: +7(8352)62-03-12, e-mail: dprostokvashino@rambler.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.19.014

Referred 9 October 2015 Received in revised form 16 October 2015 Accepted 23 October 2015

The "active sites" were identified in the ensemble of soot particles, the place of their location, the nature of their structure. The mechanism of the formation and physico-chemical properties of the pyrolytic carbon film were studied in hydrocarbon flames.

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015 № 19 (183) 2015 © Научно-технический центр «ТАТА», 2015

🎯 ISJA I I I

нова».

ства.

им. И.Я. Яковлева».

Публикации: 28.

им. И.Я. Яковлева».

ний вешества

нова»

кафедры

тет им. И.Я. Яковлева».

Публикации: 200.

свойства тонких пленок.

Публикации: 26.

прикладной

Integrated technique, including infrared spectral analysis, sampling of the condensed combustion products, studying of the surface topography of the soot particles, finding values of the optical constants, revealing irregularities in the brightness of the flame, identify irregularities in the brightness of the flame can be applied in the research of mechanisms of soot formation in heterogeneous condensed media.

Keywords: structure and properties of soot, the pyrolytic carbon film, the spectral characteristics, the optical constants.

Сведения об авторе: аспирант, старший

Образование: ФГБОУ ВПО «Чувашский

Сфера научных интересов: нано- и мик-

преподаватель кафедры прикладной физики и

нанотехнологий, ФГБОУ ВПО «Чувашский

государственный университет им. И.Н. Улья-

государственный педагогический университет

роструктуры, химическая физика, горение и

взрыв, физика экстремальных состояний веще-

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. на-

Образование: ФГБОУ ВПО «Чувашский

Сфера научных интересов: нано- и

Сведения об авторе: аспирант, ассистент

Сфера научных интересов: халькогени-

Сведения об авторе: аспирант, ассистент

Образование: ФГБОУ ВПО «Чувашский

технологий, ФГБОУ ВПО «Чувашский госу-

дарственный университет им. И.Н. Ульянова».

физики и

нано-

ды, тонкие пленки, металлоуглеродные плен-

ки, линейно-цепочечный углерод, солнечная

энергетика, оптические и электрофизические

ук, профессор кафедры общей и теоретиче-

ской физики, ФГОУ ВПО «Чувашский госу-

дарственный педагогический университет

государственный педагогический универси-

микроструктуры, химическая физика, горе-

ние и взрыв, физика экстремальных состоя-



Васильева Ольга Васильевна Olga V. Vasilveva



Ксенофонтов Сергей Иванович Sergey I. Ksenofontov



Кокшина Анна Владимировна Anna V. Kokshina



Краснова Алиса Геннадьевна Alisa G. Krasnova

государственный университет им. И.Н. Ульянова»

Сфера научных интересов: поверхность и тонкие пленки, нано- и микроструктуры, физика твердого тела. Публикации: 25.

Information about the author: postgraduate, senior lecturer, Department of Applied Physics and Nanotechnology, the Chuvash State University named after I.N. Ulyanov.

Education: the Chuvash State Pedagogical University named after I.Y. Yakovlev.

Research area: nano- and microstructures, chemical physics of combustion and explosion, physics of extreme states of matter.

Publications: 28.

Information about the author: PhD (physics and mathematics), professor, Department of General and Theoretical Physics, the Chuvash State Pedagogical University named after I.Y. Yakovlev.

Education: the Chuvash State Pedagogical University named after I.Y. Yakovlev.

Research area: nano- and microstructures, chemical physics of combustion and explosion, physics of extreme states of matter.

Publications: 200.

кафедры прикладной физики и нанотехнолоpostgraduate, assistant professor, Deгий, ФГБОУ ВПО «Чувашский государственpartment of Applied Physics and Nanoный университет им. И.Н. Ульянова». technology, the Chuvash State Universi-Образование: ФГБОУ ВПО «Чувашский ty named after I.N. Ulyanov. государственный университет им. И.Н. Улья-

Education: the Chuvash State University named after I.N. Ulyanov.

Information about the author:

Research area: chalcogenides, thin films, metal-carbon film, linear-chain carbon, solar, optical and electrical properties of thin films.

Publications: 26.

Information about the author: postgraduate, assistant professor, Department of Applied Physics and Nanotechnology, the Chuvash State University named after I.N. Ulyanov.

Education: the Chuvash State University named after I.N. Ulyanov.

Research interests: surface and thin film, nano-and microstructures, solid state physics.

Publishing: 25.

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015



Введение

В изучении механизма сажеобразования достигнуты определенные успехи, но вместе с тем возросло число задач, которые необходимо решить для создания надежных математических моделей процессов образования и выгорания сажи, а также управления этими процессами в различных энергетических установках. Такое управление, как правило, должно обеспечивать снижение уровня образования и выделения сажи при горении. Однако в отдельных случаях, например для некоторых способов промышленного производства сажи, возникает необходимость в интенсификации процесса сажеобразования.

В литературе существуют различные мнения, согласно которым в ходе горения углеводорода протекает множество реакций с образованием углерода. Некоторые авторы [1, 2, 3] полагают, что в пламени образуются полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ), в которых в результате гидрогенизации число атомов водорода в молекуле уменьшается, соотношение С/Н увеличивается. В итоге ПЦАУ превращается в углеродную частицу. Иные авторы [4, 5, 6] считают, что зародышем сажевых частиц являются простейшие углеводороды СН₄, C_2H_2 или их радикалы C_2^+ , C_2H^+ , CH^+ , в результате взаимодействия которых происходит увеличение числа атомов углерода. В некоторый момент зародыш-радикал теряет свойства радикала и приобретает свойства физической поверхности – превращается в сажевую частицу. В дальнейшем скорость образования зародышей уменьшается, а скорость роста размеров частиц возрастает [7].

International Scientific Journal for

© Scientific Technical Centre «TATA», 2015

Alternative Energy and Ecology

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для диффузионного режима горения характерно наличие тонкого реакционного слоя (~ 0,1 мм), где протекают интенсивные химические реакции. Объем, занимаемый факелом, зоной горения делится на внутреннюю и наружную зоны. Внутри факела находятся пары горючей жидкости и продукты сгорания, вне зоны горения – смесь продуктов сгорания с воздухом.

Горение восходящих внутри факела паров горючей жидкости состоит из двух стадий: диффузионного подвода кислорода к зоне горения и самой химической реакции, протекающей во фронте пламени. Скорости протекания этих процессов не одинаковы: химическая реакция протекает очень быстро, тогда как диффузионный подвод кислорода – медленный процесс, ограничивающий общую скорость горения [8].

Сжигание топлива сопровождается большим химическим недожогом. Парообразные углеводороды при движении внутри конусообразного факела до фронта пламени при высокой температуре и недостатке кислорода подвергаются термическому разложению, вплоть до образования свободного углерода и водорода. Часть свободного углерода не успевает сгорать и уносится в виде сажи продуктами сгорания, образуя коптящий шлейф.

В экспериментах изучалось горение авиационного керосина марки TC-1 с круглой горелкой диаметром 16 мм. Топливо подводилось к горелке через хлопчатобумажную фитильную ткань. Стабилизация температуры горелки осуществлялась за счет проточной воды комнатной температуры. Международный издательский дом научной периодики "Спейс"



Рис. 1. Горение авиационного керосина марки TC-1: а – пламя керосина, b – распределение яркости по высоте пламени Fig. 1. Burning aviation kerosene TS-1: а – kerosene flame, b – flame intensity distribution along the OY-axis

Фотометрические методы исследования [9] по- мени (рис. 1b). Начиная с некоторой высоты зволяют выявить яркостные неоднородности в пла-

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» © Научно-технический центр «ТАТА», 2015

 $(dL/_{dh} = -4,89$ усл.ед.ярк./мм., участок СВД), наблюдается процесс объемного сажеобразования. Факел из сильно светящегося тела превращается в поглощающий элемент. Наряду с образованием и ростом сажевых частиц, протекает процесс агломерации $(\frac{dL}{dh} = 2,03$ усл.ед.ярк./мм., участок ДЕ), завершающийся выгоранием сажевых частиц $(\frac{dL}{dh} = 0,012$ усл.ед.ярк./мм., участок ЕК) или их выносом продуктами сгорания.

Исследование спектральных характеристик пламени показало [10], что углерод в пламени может существовать как в конденсированной, так и в газовой фазе (рис. 2а). На фоне сплошного спектра выделяется система полос, принадлежащая радикалам С2, СН и ОН. С увеличением высоты пламени интенсивность отдельных полос по отношению к общему фону сплошного спектра падает (рис. 2b), часть из них становится едва различимыми, а интенсивность самого сплошного спектра возрастает (кривые 2 и 3). В зоне темного шлейфа интенсивность сплошного спектра уменьшается (кривая 4).



Рис. 2. Спектральная характеристика пламени авиационного керосина марки TC-1 на разных высотах h, в мм: 1-2; 2-9; 3-22; 4-32 Fig. 2. Spectral characteristics of aviation kerosene TS-1 at different heights h, mm: 1-2; 2-9; 3-22; 4-32

Определение наличия тех или иных химических связей в веществе осуществляется с помощью ИК-Фурье спектрометра ФСМ-1201. В широком спектральном диапазоне 4 000...1 000 см⁻¹ наблюдается

практически полное поглощение излучения. В далекой ИК-области прослеживается область прозрачности с отдельными полосами поглощения (рис. 3), присущими остаткам углеводородов (C_{60} , v = 1 429 см⁻¹).



Рис. 3. Спектр поглощения высокодисперсной сажи в ИК-области Fig. 3. Absorption spectrum of fine-grain soot in IR region

Микроскопический анализ частиц сажи проводился методом проноса пробоотборника в пламени на фиксированной высоте над поверхностью горения. В качестве подложки использовались кварцевые пластины.

Частицы сажи, осажденные на периферии пламени (рис. 4*a*), представляют собой высокодисперсные структурные образования. Размер большинства частиц в поперечнике составляет 8...12 мкм.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015

Ð

AZ

2015

Рис. 4. Микрофотография поверхности пробоотборника: a, b, с – периферийная зона пламени; d, e, f – центральная зона пламени; а и d – в начале термического воздействия. Пробоотбор на высоте h = 4 см. Длина реперной линии 1 мм Fig. 4. Micrograph of probe surface at height h = 4 cm: a, b, c - peripheral zone of the flame; d, e, f - central zone of the flame; a and d – at the beginning of thermal effects. Reference line 1 mm

e)

b)

Осажденная сажа подвергалась термическому воздействию. По мере нагревания пробоотборника в различных местах появляются очаги в виде круглых ям диаметром 50...70 мкм. В центре очага находится светлое пятно диаметром 10 мкм (рис. 4b). По мере выгорания сажи возникают дополнительные светлые пятна, расположенные строго коаксиально вокруг центрального пятна на расстоянии 20 мкм. Размеры этих пятен равны 4 мкм и расположены относительно друг друга на расстоянии от 2 до 5 мкм. В результате термического воздействия размеры ям увеличиваются, границы ранних ям могут сливаться между собой (рис. 4с).

a)

d)

В центральной области пламени, в зоне активного пиролиза, на поверхность пробоотборника осаждается углерод в виде тонкой пленки (рис. 4d). При термическом воздействии выгорание пленочного углерода не наблюдается. Пленка разрывается в определенных местах, отслаивается от пробоотборника и скручивается (рис. 4е). Длина скрученных пленок достигает 1 мм. При дальнейшем нагревании площадь разрушающейся пленки увеличивается, и на пробоотборнике образуется «ворох» отслоившихся пленок (рис. 4f).



f)

углерода *n*(λ) и *k*(λ) Fig. 5. Optical constants of the pyrolytic carbon film n (λ) and k (λ)

Оптические параметры пленки пиролитического углерода определялись методами отражательной эллипсометрии и спектрометрии. Начиная с ультра-

№ 19 (183)

2015

T 🕲

AZ

109

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015 Рис. 5. Оптические постоянные пленки пиролитического

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» © Научно-технический центр «ТАТА», 2015

фиолетовой и заканчивая видимой областью спектра (рис. 5), значение действительной *n* и мнимой части k показателя преломления пленки с увеличением длины волны λ уменьшаются и описываются зависимостью $n = 1, 76 - 0, 25\lambda$, $k = 0, 22 - 0, 14\lambda$.

Прозрачность пленки возрастает от 0 до 50 % в УФ-области, от 50 % до 70 % в видимой, от 70 % до 85 % в ближней ИК-области (рис. 6). Такое поведение оптических констант характерно для большинства диэлектриков.

Исследование микроструктуры поверхности пленки с помощью атомно-силового микроскопа показывает, что имеется большое разнообразие частиц-глобул по форме и размеру (рис. 7а, рис. 7b).



Рис. 6. Спектр оптического пропускания пленки пиролитического углерода Fig. 6. Transmission spectrum of pyrolytic carbon film



nm

Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015



2015

«Альтернативная энергетика и экология» © Научно-технический центр «ТАТА», 2015 Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Частицы-глобулы, преимущественно сферической формы, имеют размеры от 130 до 320 нм. Наблюдаются и более мелкие элементы структуры (рис. 7с, рис. 7d) с характерными размерами от 80 до 100 нм. Частицы сажи аналогичных размеров были обнаружены в пламени и описаны в работах П.А. Теснера [11]. Наличие «глубоких впадин» между частицамиглобулами (рис. 7b вдоль линии АБ) в ходе термического воздействия приводит к разрушению пленки.

Выводы

 Фотометрические методы исследования позволяют выделить в факеле особые области, где преобладают процессы образования и роста сажевых частиц.

 Однородная высокодисперсная сажа в пламени содержит активные центры.

- Пиролитическая пленка углерода, полученная в пламени углеводородных видах топлива, обладает диэлектрическими свойствами.

- Наличие глобулярной структуры пиролитической пленки в значительной степени определяет ее механические свойства. Дефекты в пленке в результате термического воздействия приводят к ее разрушению.

Список литературы

1. Крестинин А.В., Теснер П.А., Шурупов С.В. Кинетика и механизм образования сажи при химическом разложении ацетилена // Кинетика химических реакций. 1992. С. 65-67.

2. Мансуров З.А. Сажеобразование в процессе горения // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 6. C. 137-156.

nternational Publishing House for scientific periodicals "Space"

3. Мансуров З.А., Попов В.Т., Королев Ю.М. и др. Сажеобразование при низкотемпературном горении метана // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 1. C. 42–45.

4. Алемасов В.Е., Крюков В.Е., Алемасов В.Г. и др. Формирование механизма сажеобразования на основе метода больших молекул // Рабочие тела и процессы в двигателях летательных аппаратов: межвузовский сборник. 1986. С. 5-11.

5. Иванов Б.А. Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969.

6. Кнорре В.Г., Теснер П.А. Сажа из ацетилена // Процессы горения и химической технологии и металлургии. 1975. С. 58-69.

7. Бакиров Ф.Г., Захаров В.М., Полещук И.З. Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородных топлив. М.: Машиностроение, 1989.

8. Хзмалян Д.М., Каган Я.А. Теория горения и топочные устройства. М.: Энергия, 1976.

9. А.с. 11708 РФ. G06K 9/00, G06K 15/00. Программа расчета распределения яркости пламени по оптическому изображению / Порфирьев А.М., Ксенофонтов С.И. // Отраслевой фонд алгоритмов и программ. 2008.

10. Гейдон А.Г. Спектроскопия пламен. М.: ИЛ, 1957.

11. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородной газовой фазы. М. : Химия, 1972.

12. Васильева О.В., Ксенофонтов С.И., Краснова А.Г., Кокшина А.В. Синтез пленки пиролитического углерода в пламени // Сборник материалов III Всероссийской научной конференции «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики». 2015. С. 9-14.

References

1. Krestinin A.V., Tesner P.A., Shurupov S.V. Kinetika i mehanizm obrazovaniâ saži pri himičeskom razloženii acetilena. Kinetika himičeskih reakcij, 1992, pp. 65-67 (in Russ.).

2. Mansurov Z.A. Sažeobrazovanie v processe goreniâ. Fizika goreniâ i vzryva, 2005, vol. 41, no. 6, pp. 137–156 (in Russ.).

3. Mansurov Z.A., Popov V.T., Korolev Yu.M. et al. Sažeobrazovanie pri nizkotemperaturnom gorenii metana. Fizika goreniâ i vzryva, 1991, vol. 27, no. 1, pp. 42-45 (in Russ.).

4. Alemasov V.E., Kryukov V.E., Alemasov V.G. et al. Formirovanie mehanizma sažeobrazovaniâ na osnove metoda bol'ših molekul. Rabočie tela i processy v dvigatelâh letatel'nyh apparatov: mežvuzovskij sbornik, 1986, pp. 5-11 (in Russ.).

5. Ivanov B.A. Fizika vzryva acetilena. Moscow: Himiâ Publ., 1969 (in Russ.).

6. Knorre V.G., Tesner P.A. Saža iz acetilena. Processy goreniâ i himičeskoj tehnologii i metallurgii, 1975, pp. 58-69 (in Russ.).

7. Bakirov F.G., Zaharov V.M., Poleshchuk I.Z. Obrazovanie i vygoranie saži pri sžiganii uglevodorodnyh topliv. Moscow: Mašinostroenie Publ., 1989 (in Russ.).

8. Hzmalyan D.M., Kagan Ya.A. Teoriâ goreniâ i topočnye ustrojstva. Moscow: Ènergiâ Publ., 1976.

9. Porfirev A. M., Ksenofontov S. I. Programma rasčeta raspredeleniâ ârkosti plameni po optičeskomu izobraženiú. A.c. 11708 RF G06K 9/00, G06K 15/00. Otraslevoj fond algoritmov i programm, 2008 (in Russ.).

10. Gejdon A.G. Spektroskopiâ plamen. Moscow: IL Publ., 1957 (in Russ.).

11. Tesner P.A. Obrazovanie ugleroda iz uglevodorodnoj gazovoj fazy. Moscow : Himiâ Publ., 1972 (in Russ.).

12. Vasileva O.V., Ksenofontov S.I., Krasnova A.G., Kokshina A.V. Sintez plenki pirolitičeskogo ugleroda v plameni. Sbornik materialov III Vserossijskoj naučnoj konferencii «Nanostrukturirovannye materialy i preobrazovatel'nye ustrojstva dlâ solnečnoj ènergetiki», 2015, pp. 9-14 (in Russ.).

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015

2015

Международный научный журнал № 19 (183) «Альтернативная энергетика и экология» © Научно-технический центр «ТАТА». 2015

Транслитерация по ISO 9:1995