

УДК 621.431.74.016

Б.И. Руднев, О.В. Повалихина

Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет,
690087, г. Владивосток, ул. Луговая, 52б

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ДИЗЕЛЬНОЙ САЖИ

Проанализированы физико-химические свойства частиц дизельной сажи. Показано, что диаметр частиц дизельной сажи лежит в пределах 10–100 нм.

Ключевые слова: частицы дизельной сажи, физико-химические свойства, диаметр частиц.

B.I. Rudnev, O.V. Povalikhina

BASIC PHYSICS-CHEMICAL DATA OF DIESEL SOOT PARTICLES

Physics-chemical data of diesel soot particles are analyzed. It is proved that diameter of diesel soot particles is limited by 10–100 nm.

Key words: diesel soot particles, physics-chemical data, diameter of particles.

Горение углеводородных топлив в камере сгорания дизельных двигателей, газотурбинных установок и других тепловых двигателей сопровождается, как правило, образованием в пламени частиц сажи. Это явление легко обнаруживается визуально: по светимости пламени и дымлению работающих тепловых двигателей. Однако до настоящего времени механизм сажеобразования при горении в полной мере не установлен, что объясняется чрезвычайной сложностью этого физико-химического процесса, протекающего за время порядка 10^{-3} – 10^{-2} с [1–7].

Изучению физико-химических свойств частиц сажи было посвящено значительное число работ. Это объясняется, с одной стороны, широким применением и производством сажи в промышленности (например, в качестве активного наполнителя резины и для изготовления печатных красок), а с другой стороны, – желанием исследователей глубже проникнуть в механизм процессов, определяющих выделение углерода в пламенах. Благодаря применению современных методов исследования, таких как электронная микроскопия высокого разрешения, рентгеноскопия, спектроскопия и др., в последние двадцать лет получено достаточно полное представление о размерах, структуре и физико-химических свойствах частиц сажи [7].

Для определения размеров частиц сажи в основном используют два метода:

1. Контактный, основанный на отборе частиц сажи из пламени, осаждением их на специальные подложки и получении электронно-микроскопических снимков.

2. Оптический, основанный на использовании законов рассеивания и поглощения энергии излучением в дисперсной среде.

С помощью этих методов было установлено, что в пламенах размеры частиц сажи в зависимости от условий организации сжигания топлива могут изменяться приблизительно в пределах от 1 до 1000 нм. Минимальный размер частиц сажи (порядка 1,0–1,5 нм) установлен на основе электронно-микроскопических исследований. Такие частицы имеют порядка 600–2000 атомных единиц массы, т.е. включают примерно 50–160 атомов углерода [7].

Анализ электронных микрофотографий для различных условий горения углеводородных топлив позволил обнаружить широкий спектр форм частиц сажи: сферические или почти сферические частицы, цепочкообразные, хлопьевидные, кружевидные, нитевидные и другие структуры. Определенное внимание при этом могли оказывать условия отбора и

осаждения частиц, однако наличие в продуктах сгорания частиц сажи различной формы подтверждается и оптическими измерениями. Для большинства практически важных схем организации сжигания углеводородных топлив, в том числе и для условий камер сгорания газотурбинных и дизельных двигателей, установлено, что основу структуры частиц сажи составляют сферические частицы с диаметром порядка 20–40 нм [8]. Сложные структуры, как правило, являются вторичными, образующимися в результате коагуляции первичных сферических частиц.

В дальнейшем, следуя большинству исследователей, при анализе процессов образования и выгорания сажи будем считать частицы сферическими с диаметром d_s . Такое допущение может приводить к значительным погрешностям при моделировании радиационных свойств пламени, в котором присутствуют частицы сажи [9]. В связи с отмеченным для корректного расчета процесса радиационного теплообмена в камере сгорания дизельного двигателя с использованием зонального метода требуется проведение предварительных экспериментальных исследований по определению оптических характеристик частиц сажи, включая их распределение по размерам. Основными параметрами, характеризующими совокупность частиц сажи в продуктах сгорания углеводородных топлив, являются:

d_{scp} – средний диаметр частиц сажи, нм;

N_s – число частиц сажи в единице объема, $1/\text{м}^3$;

$\bar{N}_s(d_s)$ – функция распределения частиц сажи по размерам,

$\bar{N}_s(d_s) = N_s(d_s)/N_s$;

ρ_s – плотность сажи, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$S = \frac{6 \cdot 10^9}{\rho_s d_s}$ – удельная поверхность сажи, $\text{м}^2/\text{кг}$;

$C_s \frac{\text{кг}}{\text{кг углерода}} \cdot 10^3$ – выход сажи, представляющий собой отношение массы сажи к мас-

се углерода топлива, при горении которого она образовалась.

Типичные функции распределения частиц сажи по размерам при сжигании углеводородных топлив показаны на рис. 1 [7]. Характер этой функции в различных условиях может видоизменяться от нормального закона распределения (Гаусса)

$$\bar{N}_s(d_s) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(d_s - d_{scp})^2 / (2\sigma^2)} \quad (1)$$

до нормального логарифмического

$$\bar{N}_s(y) = \frac{1}{\sigma(\lg y) \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\lg y - \lg d_{scp})^2}{2\sigma^2 (\lg y)} \right], \quad (2)$$

где σ – среднее квадратическое отклонение;

$\lg y = d_s$.

Химический анализ сажи показывает, что она содержит 94–99 % углерода и 0,5–3,0 % водорода по массе, а также некоторое количество кислорода и зольных элементов [6, 7]. Атомное отношение C/H изменяется при этом от 3 до 15.

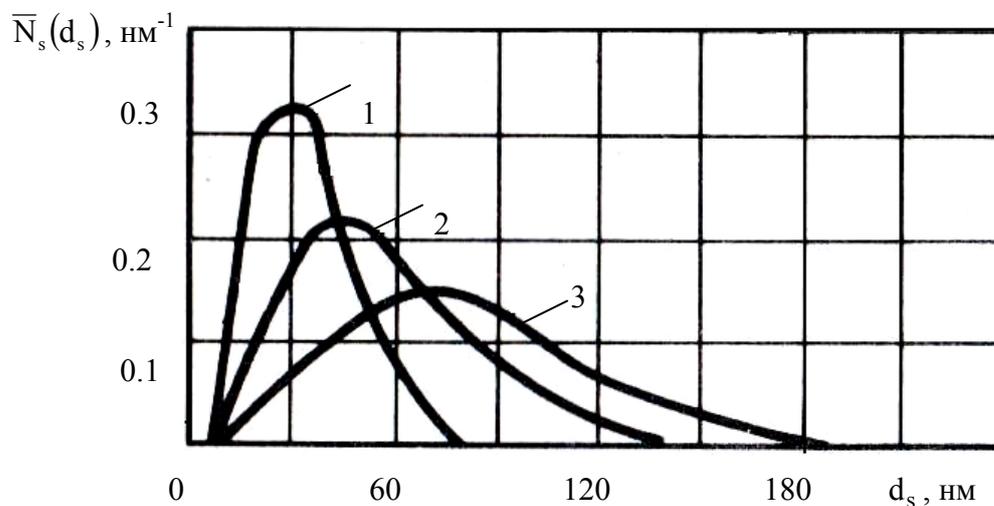


Рис. 1. Распределение частиц сажи по размерам: 1, 2, 3 – функции распределения для различных условий сжигания углеводородных топлив
Fig. 1. Distribution particles of soot for sizes: 1, 2, 3 – functions of distribution for other combustion of fuels

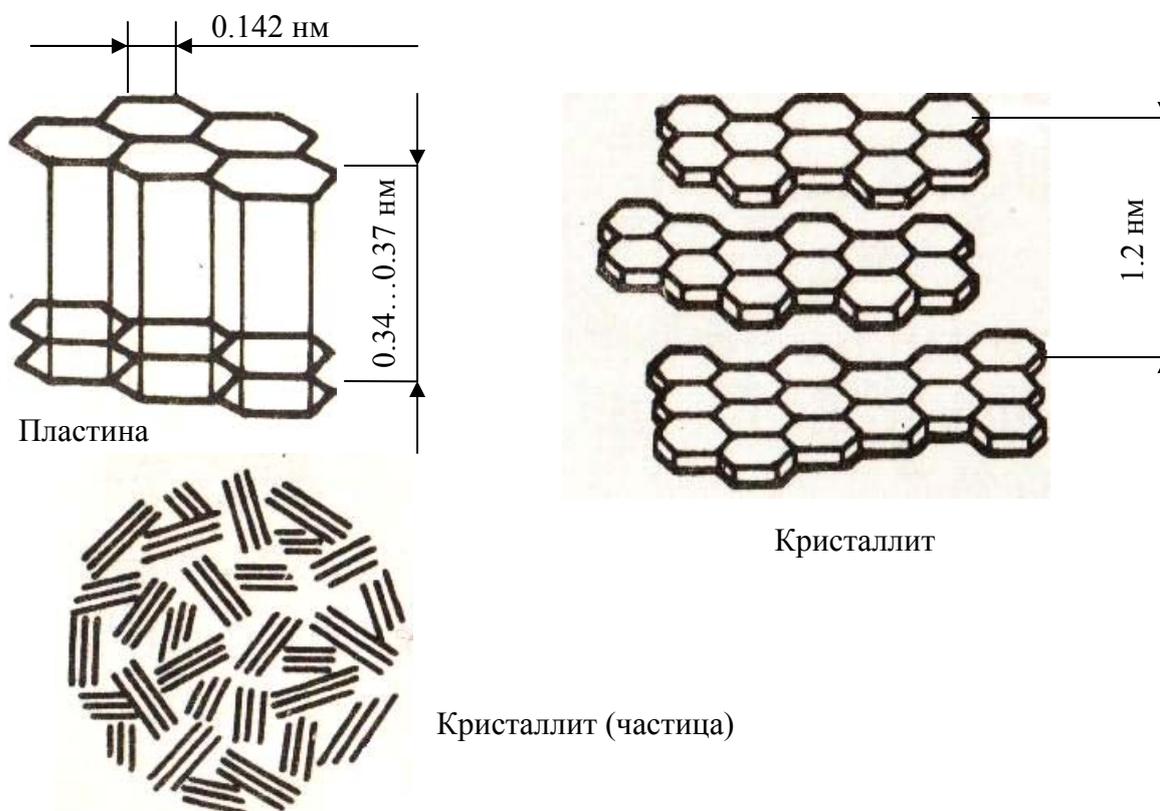


Рис. 2. Структура частиц сажи
Fig. 2. Structure particles of soot

Следовательно, сажу можно рассматривать как твердый углерод или углеродистое вещество. Более богаты водородом частицы сажи на ранних стадиях образования и роста в пламени («молодая» сажа). Так, частицы сажи диаметром 1,5 нм имеют атомное отношение $C/H \approx 3$. (В углеводородных топливах, применяемых, например, в авиационных двигателях, $C/H \approx 0,5$; в поршневых дизельных двигателях $C/H \approx 0,8$). Следует также отметить, что, по данным исследований многих авторов [2, 3, 4, 6, 7], частицы сажи обладают радикальными свойствами, которые характерны, прежде всего, для частиц, образованных на более ранних стадиях процесса сажеобразования. Плотность частиц сажи в зависимости от содержания водорода изменяется в пределах $\rho_s = 1800\text{--}2000 \text{ кг/м}^3$.

Исследованиями с помощью электронных микроскопов с высокой разрешающей способностью установлена внутренняя структура частиц сажи. Отмечается, что атомы углерода образуют гексагональную структуру, характерную для кристаллов графита (см. рис. 2), с расстоянием между атомами, равном 0,142 нм. Атомы углерода, формируя гексагональную структуру, расположены в одной плоскости и образуют слой. Расстояние между слоями для графита равно 0,335 нм, а для сажи оно несколько больше и составляет 0,345–0,370 нм. Два близлежащих слоя образуют пластину сажи (см. рис. 2). Совокупность нескольких пластин называют кристаллитом сажи. По данным различных авторов [2, 3, 4, 6], кристаллиты сажи, состоящие из 2–10 пластин, имеют толщину 1,2–3,0 нм. Сферическая частица сажи диаметром 20–30 нм содержит $10^3\text{--}10^4$ кристаллитов и состоит примерно из миллиона атомов углерода. Обычно считается, что кристаллиты сажи произвольным образом расположены относительно друг друга (так называемая турбостратная структура).

Наиболее детальные исследования [10] позволили обнаружить определенную упорядоченность и в расположении кристаллитов в частицах сажи сложной формы: около края частицы изогнутые, углеродные слои следуют за очертанием поверхности частицы, а внутри частицы кристаллиты расположены более или менее регулярно вокруг определенных центров (рис. 3).

Такая структура связана с коагуляцией и последующим совместным ростом частиц на ранней стадии развития процесса сажеобразования. При помощи микроскопов с высокой разрешающей способностью, принцип работы которых основан на явлении электронной дифракции, удалось установить присутствие одиночных C–C связей в кристаллитах. Отмечено большое количество дислокаций и других дефектов решетки. Установлено также, что сравнительно «старые» частицы, содержащие меньше водорода, имеют более упорядоченную структуру по сравнению с частицами, относящимися к более ранней стадии сажеобразования. Следовательно, увеличение времени пребывания при высокой температуре упорядочивает внутреннюю структуру частиц сажи. Это подтверждается также «графитизацией» сажи при тепловом воздействии. В процессе «графитизации» происходит перестройка внутренней структуры частиц сажи, уменьшается число дислокаций кристаллической решетки за счет удаления части атомов водорода, кристаллиты приобретают пространственную упорядоченную ориентацию, располагаясь как бы послойно по сферическим поверхностям.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что сажа имеет метастабильное состояние и большую свободную энергию по сравнению с графитом. Минимальное атомное соотношение C/H, примерно равное 3 для частиц сажи, может быть также объяснено необходимостью постройки гексагональной структуры базисных плоскостей графита, при которой, по крайней мере, три валентные связи атомов углерода из четырех должны являться взаимными C–C связями.

Хорошо известно, что сажа обладает значительными адсорбционными свойствами. На поверхности дисперсных частиц сажи, особенно «молодой» сажи, адсорбируется значительное количество легких углеводородов, которые при термостатировании при температурах

выше 130 °С улетучиваются. Массовая доля легких углеводородов может достигать 30 % массы сажи. Эти углеводороды сравнительно легко можно удалить с помощью органических растворителей. Сажа является адсорбентом и для канцерогенных углеводородов.

Физико-химические свойства частиц сажи оказываются близкими для совершенно различных топочных устройств и камер сгорания. В то же время, отбирая пробы в различных зонах одного и того же пламени, можно получить частицы сажи со значительно отличающимися свойствами, отражающими различные стадии развития процесса сажеобразования во времени.

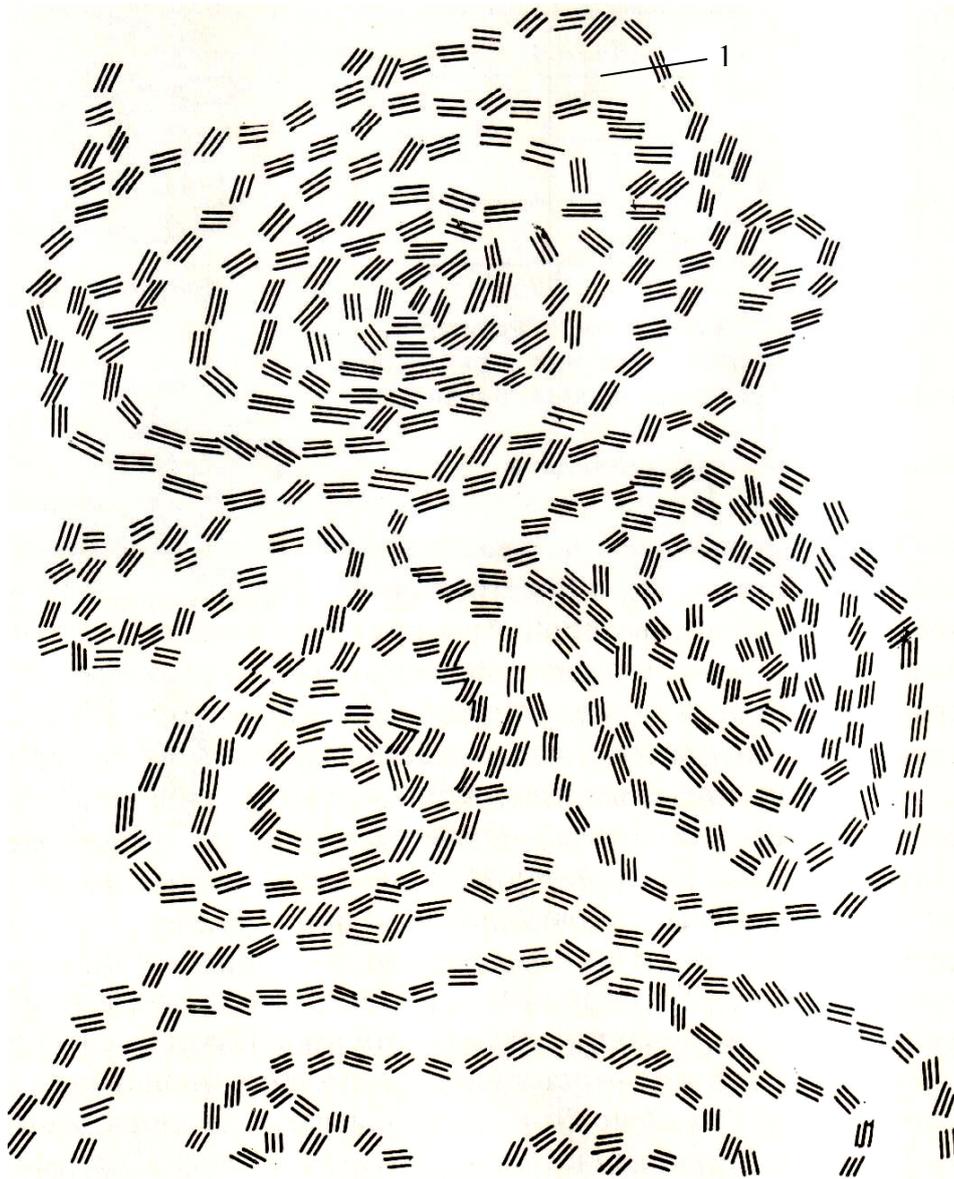


Рис. 3. Схема расположения кристаллитов в частице сажи сложной формы (реконструирование по электронной микрофотографии частицы сажи) [10]:

1 – кристаллит

Fig. 3. Soot crystals in particle of soot of combined form: 1 – crystal

Список литературы

1. Гардинер У., мл., Диксон-Льюис Г., Целнер Р. и др. Химия горения. – М.: Мир, 1988. – 464 с.
2. Чигир Н.А., Вайнбери Р. Дж., Боумон К.Т. и др. Образование и разложение загрязняющих веществ в пламени. – М.: Машиностроение, 1989. – 407 с.
3. Теснер П.А. Образование сажи при горении // Физика горения и взрыва. – 1979. – № 2. – С. 3–13.
4. Kamimoto T., Yagita M. Particulate formation and flame structure in diesel engines // SAE Preprints. – 1989. – №. 890436. – 9 p.
5. Руднев Б.И., Повалихина О.В. Количественные характеристики процесса излучения пламени в камере сгорания дизельных двигателей // Двигатели-2007: сб. науч. тр. по материалам Междунар. науч. конф., посвященной 100-летию школы двигателестроения МГТУ им. Н.Э. Баумана / под ред. Н.А. Иващенко, В.Н. Костюкова, А.П. Науменко и др. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – С. 85–88.
6. Варнатц Ю., Маас С., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. – М.: Физматлит, 2006. – 432 с.
7. Бакиров Ф.Г., Захаров В.М., Полещук И.З. и др. Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородных топлив. – М.: Машиностроение, 1989. – 128 с.
8. Руднев Б.И., Повалихина О.В. Оптические параметры частиц сажи и энергетические характеристики радиационного теплообмена в камере сгорания дизельного двигателя // Тепловые процессы в технике. – 2013. – Т. 5. – № 10. – С. 476–480.
9. Блох А.Г., Журавлев Ю.А., Рыжков Л.Н. Теплообмен излучением: справ. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 432 с.
10. Haynes B.S., Wagner H.G. Soot formation // Progress in energy and combustion science. – 1981. – Vol. 17, № 4. – P. 229–273.

Сведения об авторах: Руднев Борис Иванович, доктор технических наук, профессор; Повалихина Ольга Владимировна, доцент, e-mail: povalichina@mail.ru.