

## ОБРАЗОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ САЖЕВЫХ КЛАСТЕРОВ ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

Визначені фрактальні розмірності сажевих кластерів, які утворюються в дифузійному вуглеводневому полум'ї низкого тиску на різних стадіях формування сажевого аерозолю. На базі отриманих значень фрактальних розмірностей зроблено висновки про те, що процес сажевої агрегації являється двухстадійним процесом. Іл.2. Табл. 1, Бібліогр. – 9 найм.

В плазме углеводородного пламени образуются ультрамалые частицы сажи, эволюционирующие в результате сложных процессов роста, включающих нуклеацию, поверхностный рост и коагуляцию. Изучение структуры кластеров, образующихся при горении, и в частности сажи, с применением методов фрактального анализа в настоящее время является областью активных исследований. Фрактальный анализ основан на том факте, что многие хаотические структуры, такие как агрегаты пламени, имеют внутренний порядок и, как следствие, обладают степенной корреляцией по плотности. Это является результатом симметрии роста этих структур и подразумевает степенную зависимость между массой  $M$  и характерным размером кластера  $R$ :

$$M \sim R^{D_f} \quad (1)$$

Величина  $D_f$  является фрактальной и Хаусдорфовой размерностью.

Для фрактального кластера можно ввести корреляционную функцию "плотность-плотность", которая имеет вид [1]:

$$C(r) = \frac{1}{N} \sum \rho(r_i) \rho(r_i + r) = \frac{\langle \rho(r') \rho(r' + r) \rangle}{\langle \rho(r') \rangle}, \quad (2)$$

где  $N$  – число частиц в кластере,  $i$  – номер частицы,  $\rho$  – плотность, равная единице в точке, занятой частицей, и нулю в незанятой точке. Если сделать усреднение по углам, то корреляционная функция придет в соответствие со средней плотностью частиц на расстоянии  $r$  от занятых точек. В соответствии с формулой (1) масса фрактального кластера в сфере радиуса  $r$

пропорциональна  $r^{D_f}$ , то средняя плотность на этом расстоянии пропорциональна  $r^{D_f-d}$ , где  $d$  – эвклидова размерность пространства. Отсюда вытекает соотношение для корреляционной функции, которое наиболее часто приводится в виде [1]:

$$C(r) \sim r^{-\alpha}, \quad D_f = d - \alpha \quad (3)$$

где  $r_0 \ll r \ll R$ ,  $r_0$  – размер частиц, из которых составлен кластер. Величина  $D_f$  зависит от определенных особенностей процесса роста и дает возможность путем сопоставления с результатами компьютерного моделирования при различных предположениях определить механизмы образования сажевых кластеров.

Сажевые кластеры формировались в плоском диффузионном пламени на встречных струях, горящем при низком давлении в специальной камере. Требуемое давление ( $p=1,6-40$  мм рт.ст.) в камере поддерживалось непрерывной откачкой продуктов горения форвакуумным насосом высокой производительности. Диффузионное пламя стабилизировалось в зоне соударения струй окислителя и горючего, подаваемых через цилиндрические горелки плоского пламени. Ацетилен и толуол использовались в качестве горючего. Расходы кислорода и горючего контролировались калиброванными ротаметрами. Электрические поля накладывались на пламя перпендикулярно плоской реакционной зоне. Напряжение подводилось к матрицам плоских горелок окислителя и горючего, располагаемых на расстоянии 3,5 см одна от другой. Напряженность электрического поля составляла  $\sim 200$  В/см. Кислород подмешивался в поток горючего, чтобы подавить процессы поверхностного роста, протекающего наиболее эффективно при более высоких давлениях ( $p=40$  мм рт. ст.). Образцы получали осаждением сажевых кластеров на электронно-микроскопические сетки, покрытые тонким слоем углерода. Сетки помещались непосредственно ниже пиролизной зоны пламени на короткие промежутки времени. Использование диффузионного пламени на встречных струях, горящего при низких давлениях, и применяемый метод отбора проб дают возможность получать для структурного анализа первичные сажевые кластеры.

Анализ электронно-микроскопических изображений сажевых агрегатов с увеличением от 40 до 100 тыс. показал, что они состоят из индивидуаль-

ных первичных сажевых частиц (диаметром приблизительно 15-30 нм). Электронно-микроскопические изображения могут быть классифицированы на две группы размеров кластеров. Первая группа состоит из небольших кластеров содержащих до 200 первичных частиц и имеющих общие размеры от 0,1 до 0,5 мкм. Вторая группа состоит из относительно больших кластеров размером от 0,1 до 5,0 мкм.

Для фрактального анализа первой группы сажевых кластеров использовался метод, заключающийся в измерении площади проекции, пропорциональной числу частиц сажевых агрегатов в зависимости от их размера для большего количества таких агрегатов [2]. В качестве характерного размера сажевых агрегатов бралась их геометрически средняя длина. Нужно подчеркнуть, что величина фрактальной размерности  $D_f$  практически не зависит от способа определения характерного размера кластера. Следует также отметить, что двухмерное изображение сажевого кластера является фракталом с тем же значением  $D_f$ , что и трехмерная структура, если  $D_f$  меньше, чем 2,0. Это имеет место для первичных разреженных сажевых кластеров, полученных в данной работе.

Для фрактального анализа второй группы сажевых кластеров применялась компьютерная обработка цифровых образов. На рис. 1. показан цифровой образ сажевого кластера, осажденного из ацетилено-кислородного пламени горящего при давлении 4,5 мм при наложении внешнего электрического поля.

В основу численной программы определения фрактальной размерности [3] были положены два метода: метод вложенных квадратов и метод корреляционной функции. Метод вложенных квадратов определяет величину фрактальной размерности  $D_f$  путем наложения на цифровое изображение ряда неперекрывающихся квадратов длиной  $R$  из центра масс кластера. Далее определяется число занятых ячеек внутри каждого квадрата как функция от  $R$ . Для фрактальной структуры зависимость числа частиц  $N$  от  $R$  аналогична зависимости (1):



Рис. 1. Цифровой образ кластера, осажденного из пламени внешним электрическим полем.

$$N \sim R^{D_f} \quad (4)$$

Для определения корреляционной функции плотность-плотность рассчитывалась средняя плотность ненулевых элементов матрицы на расстоянии  $r$  от каждого ненулевого элемента. На рис. 2. приведены результаты определения фрактальной размерности сажевого кластера, показанного на рис.1, методом вложенных квадратов (а) и методом корреляционной функции (б). Как видно из рис. 2б, корреляционная функция удовлетворяет условию (3) в некоторой области расстояний, что подтверждает фрактальную природу сажевых кластеров, полученных в данной работе. Отклонение этой зависимости от линейной для больших  $r$  является естественным и связано с уменьшением средней плотности на краях кластера. Следует отметить, что фрактальные размерности, определенные различными методами, совпадают друг с другом в пределах погрешности измерений. Фрактальные размерности для остальных сажевых агрегатов, полученных в данной работе определялись аналогичным образом.

Фрактальная размерность, определенная методом вложенных квадратов,

составляет  $D_f=1,43$ , методом корреляционной функции, используя соотношение (3) –  $D_f=1,45$ . Фрактальные размерности сажевых кластеров, определенные различными методами, совпадают в пределах ошибки измерений. Усредненные значения  $D_f$  для серии сажевых кластеров, полученные в одинаковых условиях, приведены в таблице.

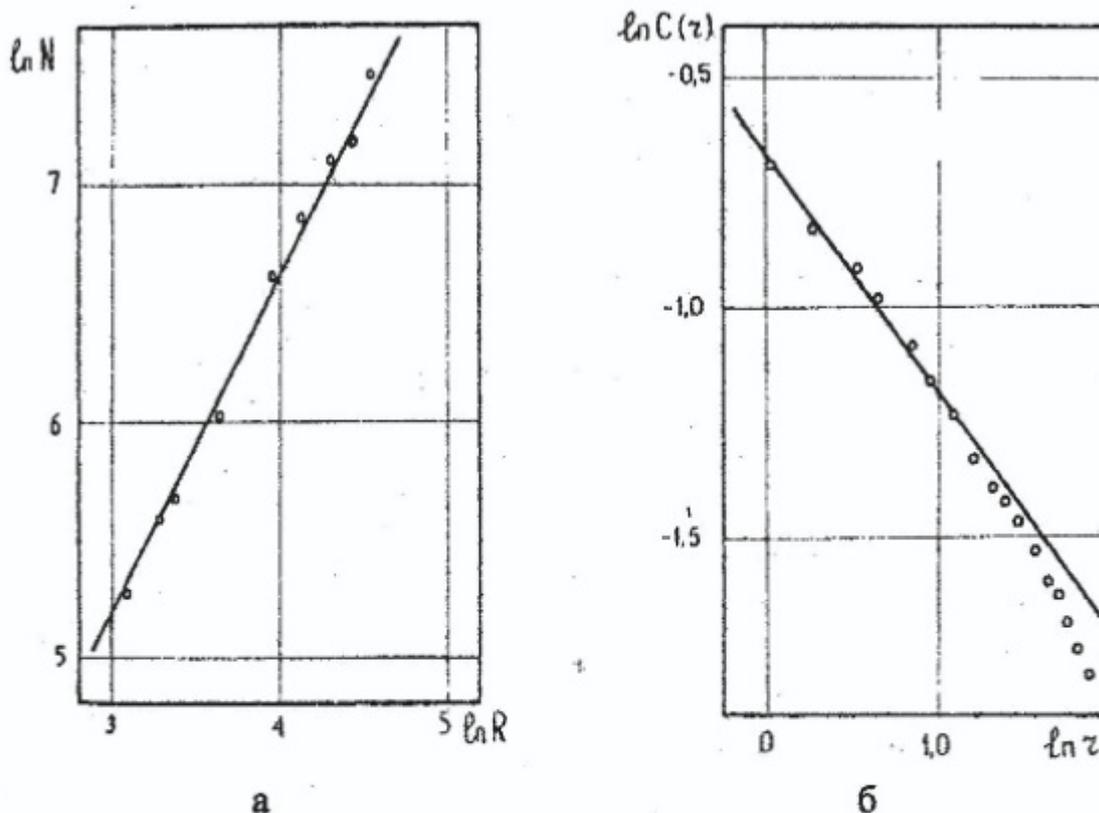


Рис. 2. Определение фрактальной размерности сажевого кластера, приведенного на рис. 1., методом вложенных квадратов (а) и методом корреляционной функции (б).

Сажевые кластеры, полученные в данной работе, могут быть разделены на две группы. Первая группа состоит из разреженных первичных сажевых кластеров с фрактальными размерностями  $D_f=1,56-1,65$ . Вторая группа состоит из более плотных сажевых кластеров с  $D_f=1,76-1,83$ . Наложение электрических полей может снижать фрактальные размерности сажевых кластеров до 1,45 для первой группы и до 1,71 для второй группы. Фрактальные размерности первой группы сажевых кластеров совпадают с величинами, полученными для сажевых агрегатов в пламенах [4], обработкой электронно-микроскопических изображений и в [5] классическим рассея-

нием света. Вторая группа значений фрактальных размерностей совпадает с величинами  $D_f$ , полученным в [6] для промышленной сажи.

Таблица

Фрактальные размерности сажевых кластеров

Горючее	$r$ , мм рт. ст.	Электрическое поле	$D_f$
Ацетилен	1,6	-	$1,65 \pm 0,05$
	1,6	+	$1,53 \pm 0,04$
	4,5	+	$1,45 \pm 0,05$
	40,0	-	$1,76 \pm 0,07$
	40,0	-	$1,56 \pm 0,04^a)$
	4,5	-	$1,69 \pm 0,05$
Толуол	1,6	-	$1,82 \pm 0,05$
	4,5	-	$1,81 \pm 0,05$
	4,5	+	$1,83 \pm 0,06$
	4,5	-	$1,71 \pm 0,05$

а) подача кислорода в поток горючего

Низкие значения фрактальных размерностей первой группы сажевых кластеров хорошо согласуются с фрактальными размерностями двумерных кластеров [7,8]. Наиболее подходящей моделью агрегации для разреженных первичных сажевых кластеров является, вероятно, модель, отвечающая малой вероятности слипания при кластер-кластерной агрегации (химическая модель) в двумерном пространстве с  $D_f=1,55$  [8]. Такая анизотропия роста сажевых кластеров обусловлена анизотропией химического связывания кристаллитов активными краевыми атомами углерода в плоскости углеродных слоев.

Более плотные сажевые кластеры формируются на более поздних стадиях процесса агрегации. Активные атомы углерода на поверхности отсутствуют на более поздних стадиях агломерация происходит путем трехмерной кластер-кластерной агрегации. Соударяющиеся между собой сажевые кластеры связываются адсорбирующимися на их поверхности макромоле-

кулами. Таким образом, процесс сажевой агрегации происходит посредством двух стадий. На первой стадии имеет место агрегация преимущественно в плоскости углеродных слоев. На второй стадии сажевые кластеры становятся однородными и их сборка осуществляется в процессе диффузии и соударений без выделенных направлений.

Наиболее низкие значения фрактальных размерностей сажевых кластеров, образующихся в пламенах, были получены при наложении внешнего электрического поля. Эти значения составляют  $D_f=1,45\pm 0,05$ . Такая фрактальная размерность соответствует кластер-кластерной агрегации с дипольными взаимодействиями в трехмерном пространстве ( $D_f=1,42\pm 0,06$ ) [9]. Электрическое поле, накладываемое на пламя, наводит индуцированные дипольные частицы на кластерах и они объединяются в результате дипольных взаимодействий, образуя цепочечноподобные структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. – М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1991 – 126 с.
2. Присяжков В.Ф., Таран Э.Н., Теряев О.В. Фрактальные размерности и механизмы образования сажевых кластеров // Тез. докл. 2-й Всесоюз. науч. конф. “Аэродисперсные системы и коагуляция аэрозолей”. – М.: 1988. – С.176-177.
3. Berkut V.D., Taran E.N. Structural analysis of prime soot clusters formed in diffusion flames // Advanced Study Institute on Unsteady Combustion. Spt. 6-17, 1993. Praia da Granja Espinho, Portugal. – 1993. – V.2. – P.31-36.
4. Samson R.J., Mulholland G.W., Yentry G.W. Structural analysis of soot agglomerates // Langmuir. – 1987, v.3. – p.272-281.
5. Charalampopoulos T.T., Chand H. Agglomerate parameters and fractal dimension of soot using light scattering-effects on surface growth // Combust. Flame. – 1992, '87, – p.89-99.
6. Salome L., Carmona F. Fractal structure study of carbon blacks used as conducting polymer fillers // Carbon. – 1991, v.29, '415. – p.599-604.
7. Jullien R., Botet R., Mors P.M. Computer simulation of cluster-cluster aggregation // Far. Discuss. Chem. Soc. – 1987, v.83. – p.125-137.

8. Жюлен Р. Фрактальные агрегаты // УФН. – 1989, т.157, № 2. – с.339 – 357.

9. Mors P.M., Botet R., Jullien R. Cluster-cluster aggregation with dipolar interactions // Ji Phys. A. – 1987, v.20. – L.975–L.980.