

06;07

О гидрофильности сажевых частиц, образующихся в камере сгорания реактивного двигателя

© Н.М. Персианцева, О.Б. Поповичева, А.М. Старик,
М.Е. Трухин, Н.К. Шония

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Центральный институт авиамоторостроения, Москва

Поступило в Редакцию 26 апреля 2000 г.

Показано, что частицы сажи, образующиеся в камере сгорания реактивного двигателя в условиях, типичных для крейсерского режима полета, способны адсорбировать пары воды в значительном количестве благодаря микрокристаллической структуре, микропористости и химической неоднородности поверхности.

Частицы сажи являются одним из важных компонентов продуктов сгорания авиационных углеводородных топлив. Они оказывают существенное влияние на формирование конденсационного следа самолета и тропосферного сажевого аэрозольного слоя [1,2]. Наличие сернистых соединений в реактивном топливе и возможное появление их в сажевых аэрозолях может приводить к образованию дополнительных облачных ядер конденсации [3]. Однако до недавнего времени считалось, что сажевые частицы, образующиеся в камере сгорания авиационных двигателей, гидрофобны, но в процессе их взаимодействия с газами в выхлопной струе происходит модификация поверхностных свойств частиц, и они начинают поглощать пары воды [4]. В последнее время утверждение о начальной гидрофобности сажевых частиц подвергается сомнению по причине того, что обычно в экспериментальных исследованиях гигроскопических свойств сажевых частиц использовали сажу, полученную либо при горении углеводородов и природных топлив в диффузионной горелке [5,6], либо коммерческую сажу [7], либо сажу, создаваемую разрядом на графитовых стержнях [6,8]. В то же время условия образования сажи в камере сгорания реактивного двигателя существенно отличаются. Поскольку гигроскопичность сажевых частиц в значительной мере определяются природой поверхности, физико-

химические характеристики которой зависят от условий сажеобразования, то ясно, что разные образцы саж могут существенно отличаться по структуре и реакционной способности. В данной работе исследуются гидратационные характеристики сажевых частиц, собираемых непосредственно в камере сгорания газотурбинного двигателя.

Для получения образцов сажи использовалась установка на основе камеры сгорания авиационного газотурбинного двигателя, обеспечивающая условия горения, типичные для крейсерского режима полета (давление $P = 0.4$ МПа, коэффициент избытка воздуха 3–4, что соответствует температуре продуктов сгорания 1800–1500 К). Вместо жидкого авиационного керосина (обычно это смесь углеводородов C_8H_{18} , $C_{10}H_{20}$ и $C_{12}H_{24}$ с малыми примесями) использовалось газообразное топливо $0.9C_3H_8 + 0.1C_4H_{10}$, которое подавалось в камеру через форсунку и смешивалось с подогретым до 600 К воздухом. Численные исследования показали, что условия горения и динамика изменения концентраций N-, H- и C-содержащих компонентов при горении используемой газообразной смеси и жидкого авиационного топлива очень похожи. Поэтому процесс сажеобразования не должен значительно отличаться при использовании этих двух типов топлив. Сажа собиралась на охлаждаемый воздухом металлический пробоотборник, расположенный на расстоянии 12 см от выхода камеры сгорания в струе горячих газов с температурой ~ 800 –1000 К. По нашему мнению, это позволяет получить для исследования адсорбционных характеристик сажевые частицы, не успевшие взаимодействовать с газообразными продуктами сгорания вследствие малого времени $\cong 1$ ms пребывания в струе.

Для изучения механизма адсорбции паров воды сажевыми частицами необходимо иметь информацию о физико-химической структуре их поверхности. Для характеристики пористости и определения удельной поверхности сажевых частиц использовался гравиметрический метод измерения изотерм адсорбции паров бензола в высоковакуумной термостатируемой установке, снабженной кварцевыми весами Мак-Бена. Особенности микроструктуры сажевых частиц анализировались методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Изотерма адсорбции-десорбции молекул C_6H_6 на исследуемом образце представлена на рис. 1. Заметный рост величины адсорбции бензола в начальной области изотермы до относительных давлений $\bar{p} = p/p_0$ (где p_0 — давление насыщенных паров) свидетельствует о достаточно развитой поверхности сажи. Близкая к горизонтальной форма

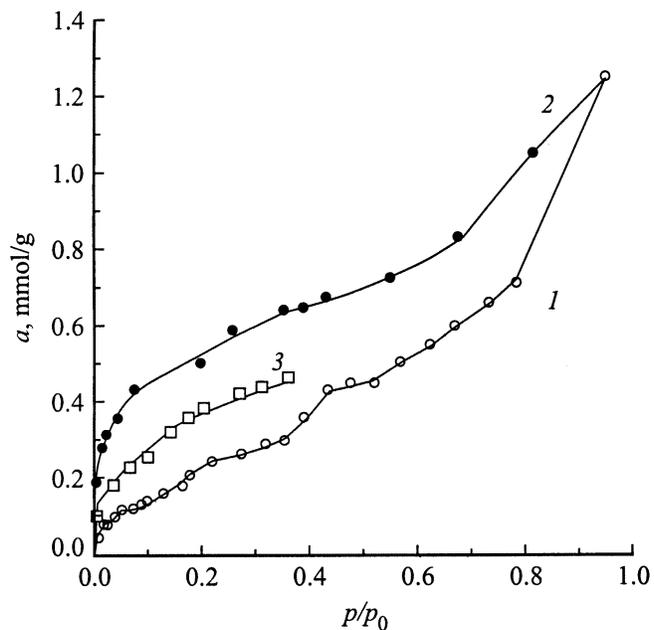


Рис. 1. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) молекул бензола на саже и изотерма адсорбции (3) бензола, снятая после однократного адсорбционно-десорбционного цикла при $T = 298$ К.

петли гистерезиса позволяет предположить наличие в саже щелевидных пор. Появление таких пор обусловлено особенностями микроструктуры частиц, определенными по данным спектроскопии комбинационного рассеяния, представленным на рис. 2. Существование двух пиков на частотах 1598 и 1347 cm^{-1} с сопоставимой интенсивностью характерно для графитизированных материалов, состоящих из разупорядоченных микрокристаллитов с размером $\sim 2-4$ nm [9]. Пространства между плоскостями графита внутри микрокристаллитов и между ними создают микропоры, куда и проникают молекулы адсорбируемого газа.

Изотерма адсорбции бензола на исследуемой саже позволяет с использованием "БЭТ" метода [10] оценить удельную поверхность сажи S_s . Оказалось, что она изменяется с увеличением \bar{p} . В интервале

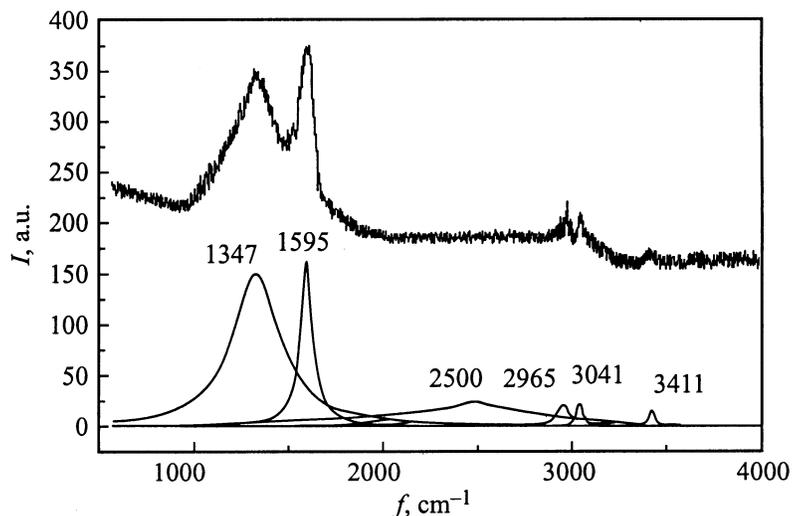


Рис. 2. Спектр КР сажи. Указаны максимумы полос колебаний (cm^{-1}).

$0.01 \leq \bar{p} \leq 0.1$ оценка дает значение $S_s \cong 32 \text{ m}^2/\text{g}$, а при $0.2 \leq \bar{p} \leq 0.4$ $S_s \cong 48 \text{ m}^2/\text{g}$. При повторной адсорбции бензола $S_s \cong 96 \text{ m}^2/\text{g}$. Увеличение S_s с повышением \bar{p} связано с особенностями пористой структуры сажи, поверхность которой может трансформироваться под действием молекул адсорбата. Этот эффект известен под названием "набухание" сажи [10]. Суть его заключается в том, что при накоплении определенного количества адсорбата на поверхности сажевых частиц становится возможным проникновение молекул бензола в ранее недоступные микропоры, соизмеримые с размером молекул. Этот процесс сопровождается деформацией пористой структуры образца и приводит к росту адсорбции. В результате при повторной адсорбции на том же образце количество адсорбированных молекул C_6H_6 увеличивается (кривая 3 на рис. 1).

На адсорбцию полярных молекул, подобных молекулам H_2O , помимо структурных особенностей сажи значительно влияет наличие активных, чаще всего кислородосодержащих групп и хемосорбированного кислорода. Для анализа адсорбции паров воды сажевыми частицами

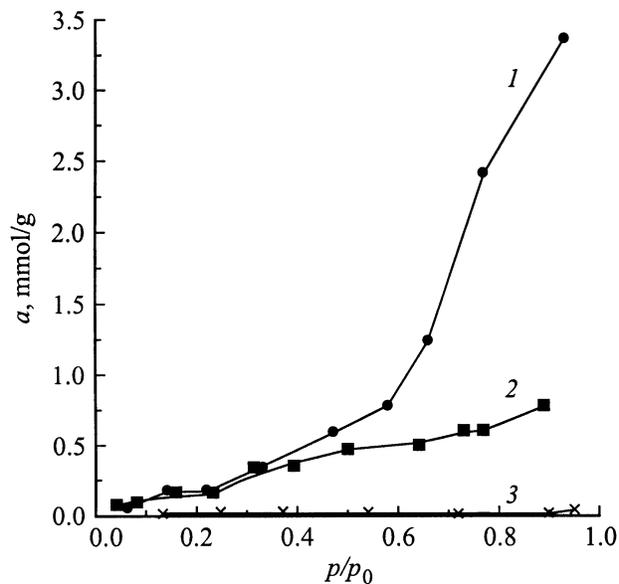


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров воды: 1 — на саже, 2 — на саже, предварительно подвергнутой воздействию молекул бензола, 3 — на тестовом образце графита.

применялся объемный метод, заключающийся в регистрации изменения давления адсорбируемого газа вследствие ухода молекул из газовой фазы на поверхность частиц. На рис. 3 показаны изотермы адсорбции паров воды на исследуемом образце сажи и на графите ($S_s \cong 20 \text{ m}^2/\text{g}$), который является тестовым гидрофобным углеродосодержащим материалом. Крайне низкая адсорбция воды наблюдается для графита вплоть до $\bar{p} \cong 0.95$. Однако на исследуемой саже количество адсорбируемых молекул H_2O увеличивается в 10 раз по сравнению с графитом уже в области $\bar{p} \cong 0.1$. Такое поведение изотермы адсорбции можно объяснить тем, что при малых относительных давлениях водяного пара адсорбция молекул H_2O происходит на активных поверхностных центрах. Такими центрами могут служить кислотные и основные группы, о наличии которых свидетельствуют относительно слабые линии в

спектре КР на частотах 2965 и 3041 cm^{-1} , которые идентифицируются с асимметричными колебаниями метиловой группы (СН) и колебаниями ОН (рис. 2).

Далее при увеличении \bar{r} молекулы H_2O адсорбируются уже на ранее адсорбированных молекулах воды, чем объясняется наблюдаемый рост изотермы адсорбции. Резкое увеличение числа адсорбированных молекул при $\bar{r} > 0.6$ может быть объяснено возможным образованием в микропорах комплексов молекул H_2O за счет межмолекулярных водородных связей [10]. Подтверждением предлагаемого механизма является отсутствие значительной адсорбции при $\bar{r} > 0.6$ на саже, предварительно подвергнутой обработке парами бензола (рис. 3).

Проведенный анализ показал, что сажевые частицы, образующиеся в камере сгорания реактивных двигателей, имеют нежесткую структуру и химически неоднородную поверхность. Благодаря этим свойствам такая сажа способна адсорбировать молекулы H_2O в значительных количествах. Взаимодействие серосодержащих молекул, образующихся при горении авиационных керосинов, с поверхностью сажевых частиц будет увеличивать их гидрофильность. Поэтому эмитируемые в атмосферу реактивными двигателями частицы сажи могут являться эффективными облачными ядрами конденсации при формировании конденсационного следа самолета и инициированной облачности.

Авторы благодарны Е.Б. Рулеву за измерение спектров КР.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 00-1596554 и гранта ЕС № ENV4-CT97-0620.

Список литературы

- [1] Поповичева О.Б., Старик А.М., Фаворский О.Н. Влияние авиации на атмосферу. Проблемы и перспективы исследований. Препринт ИВТАН № 8-427. 1998.
- [2] Brasseur G.P., Cox R.A., Haughustaine D. et al. European scientific of the atmospheric effects of aircraft emissions. Atmosph. Environment. 1998. V. 32. N 13. P. 2329.
- [3] Hagen D.E., Trueblood M.E., White D.E. // Aerosol Sci. and Tech. 1989. V. 10. P. 63.
- [4] Karcher B., Peter Th., Biermann U.M., Schumann U. // J. Atmos. Sci. 1996. V. 53. P. 3066.

- [5] *Chughtai A.R., Miller N.J., Smith D.M., Pitts J.R.* // J. Atmos. Sci. 1999. V. 34. P. 259.
- [6] *Михайлов Е.Ф., Власенко С.С., Киселев А.А., Рышкевич Т.И.* // Изв. АН. Физика атмосферы и океана. 1998. Т. 34. С. 345.
- [7] *Rogalsky C.A., Golden D.M., Williams L.R.* // Geophys. Res. Lett. 1997. V. 24. P. 381.
- [8] *Niessner R., Daeumer B., Klockow D.* // Aerosol Sci. Tech. 1990. V. 12. P. 953.
- [9] *Knight D.S., White W.B.* // J. Mater. Res. 1989. V. 4. P. 385.
- [10] *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ., 2-е изд. М.: Мир, 1984.