

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

Пенязьков О. Г., Лещевич В. В., Шушков С. В.

*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск,
Республика Беларусь, penyaz@dnp.itmo.by*

Введение

В настоящее время активно ведется исследование возможностей улучшения топливных характеристик углеводородных горючих за счет добавления в них наноразмерных частиц различных материалов. Например, проводятся успешные эксперименты с добавками в дизельное топливо наночастиц алюминия Al или окиси алюминия [1]. Диспергирование алюминия в этаноле дает снижение задержки зажигания до 30% [2]. В качестве катализаторов горения биоэтанола используются наночастицы других металлов [3]. Эффективность топлив также повышается при добавлении углеродных наноструктур [4]. В наших экспериментах оцениваются перспективы получения топлив с повышенными динамическими характеристиками за счет включения углеродных наноразмерных частиц, синтезированных из самого топлива под воздействием плазмы электрического разряда. В качестве модельного горючего был выбран этанол C_2H_5OH , широко используемый в составе биотоплив.

Топливо. Наноразмерные углеродные частицы в топливе синтезировались несколькими способами (I, II). Анализ получаемых топлив осуществлялся с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM100CX (ПЭМ).

Способ I. Катодный электрод диаметром 2 мм из нержавеющей стали устанавливался на расстоянии несколько миллиметров над поверхностью этилового спирта, а анод располагался в его глубине. Объем реактора заполнялся инертным газом (аргон). При подаче на электроды напряжения ~ 1 кВ между катодом и поверхностью этанола формировался газовый разряд и происходил плазменный синтез различных частиц в парах и на поверхности этанола. Типичное время обработки образцов объемом 10 мл составляло 1–2 ч. При умеренных токах в 1–2 мА синтезировались кластеры размером до 1 мкм, при увеличении тока ~ 10 мА формировались более сложные, в том числе и пластинчатые структуры (рис. 1). Энергозатраты в режиме I можно оценить величиной 0,1–0,5 кВт*ч/л, что составляет до $\sim 5\%$ от теплотворной способности этанола.

Способ II. В этанол на глубину до 1 см опускалась пара электродов из нержавеющей стали с межэлектродным зазором 1–5 мм. На электроды подавалось постоянное напряжение ~ 250 В. После подачи иницирующего высоковольтного импульса в зоне между электродами образовывались газовые пузыри из паров топлива и продуктов его разложения, через которые замыкался квазистационарный разряд. Ток разряда варьировался в пределах 20–50 мА, энергозатраты составляли ~ 1 кВт*час/л. В топливе II были обнаружены частицы различной формы субмикронного размера (рис. 2).

Наработка твердых частиц происходит благодаря относительно высокой удельной плотности мощности ~ 10 Вт/см³ в зоне разряда в парах углеводородов при малом межэлектродном зазоре. Образование твердой фазы возможно через синтез ароматических зародышей и далее полимеризацию путем последовательного присоединения ацетиленовых $-C_2H_2-$ фрагментов [5], что обычно имеет место при избытке водорода и подтверждается наблюдениями линий димеров C_2 в спектре аналогичной слаботочковой углеводородной плазмы [6]. Цепной процесс полимеризации приводит к образованию линейных молекул, далее происходит их агрегирование и рост частиц в виде коллоидного раствора.



Рисунок 1 – Углеродные структуры в топливе I (ток 10мА)

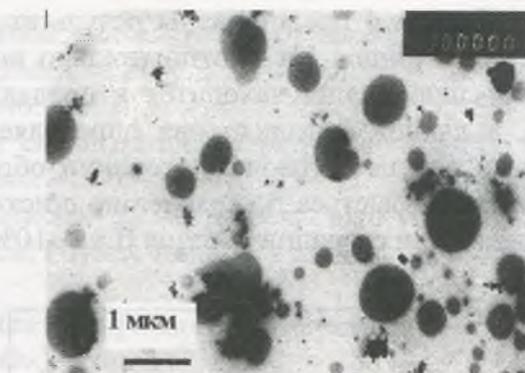


Рисунок 2 – Углеродные структуры в топливе II

Помимо твердых частиц в случае электроразрядной обработки в топливе появляются жидкие синтезированные соединения, обнаруживаемые методами хроматографии и масс-спектрометрии. Жидкостной анализ на хроматографе «Кристалл-2000М» выявил для всех видов топлив после электроразрядной обработки этанола наличие некоторого количества более легких компонентов. При регистрации более тяжелых компонентов использовался газовый хроматограф Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C Inert. В результате хроматомасс-спектрометрического анализа установлено, что при обработке этилового спирта в режиме I образуются гликоли, сложная кислота, альдегид. Отдельные обнаруженные вещества (амин, фталаты) относятся к артефактам, которые планируется устранить изменением конструкции реактора. В образце II обнаруживается также тетрадеканол. Таким образом, электроразрядный синтез промежуточных соединений из этанола идет по пути построения молекул преимущественно в виде линейных цепочек атомов углерода.

Результаты. Характеристики самовоспламенения и горения синтезированных топлив исследовались в установке быстрого сжатия [7]. В экспериментах цилиндр сжатия наполнялся воздухом до атмосферного давления, а образец жидкого горючего помещался в металлическую чашку, установленную в камере сгорания. Количество горючего рассчитывалось исходя из стехиометрического соотношения этанол/воздух при данном атмосферном давлении, температуре и влажности воздуха. В течение каждого опыта регистрировалось изменение давления в камере сгорания вследствие сжатия и воспламенения топлива, а также свечение из объема. В качестве фотометрических приборов использовались два фотоэлектронных умножителя, перед фотокатодами которых устанавливались узкополосные интерференционные фильтры, пропускающие излучение на длинах волн $\lambda = 308.9$ нм и $\lambda = 431.5$ нм, что соответствует свечению возбужденных молекул OH ($A2\Sigma - X2\Pi$) и CN ($2\Delta - 2\Pi$).

В ходе подготовительных испытаний определялись параметры, при которых происходит самовоспламенение исходного горючего (этанол, образец 0), а также устанавливалась повторяемость экспериментов. Было обнаружено, что исходное горючее самовоспламеняется при степенях сжатия выше 27:1. При этом в конце такта сжатия давление в камере достигает 8,5 МПа, а температура (оценка исходя из адиабатичности процесса) 980 К. Зарегистрированные в ходе серии из четырех экспериментов сигналы с датчика давления и фотоэлектронных умножителей изображены на рис. 3. Линиями серого цвета на данном рисунке отмечены сигналы, соответствующие эксперименту без горючего. Из представленных зависимостей видно, что максимальное давление в камере в результате сжатия воспроизводится с точностью 3,5 %, а задержка самовоспламенения с точностью 5%. Уровень максимального давления в камере после сгорания образца повторяется с точностью около 5%. Таким образом, можно утверждать, что данная методика позволит провести сравнительный анализ топливных свойств различных образцов жидкого горючего, если полученный эффект превышает уровень в 5 %.

На рис. 4 представлены результаты сравнительного анализа самовоспламенения и горения образцов I и II относительно исходного образца 0 (сплошная линия). Задержка самовоспламенения находится в пределах погрешности метода, что свидетельствует о том, в данной методике она определяется в основном скоростью испарения этанола. Однако при последующем сгорании образцов топлив I и II прирост давления в камере происходит быстрее по сравнению с исходным горючим. Кроме того, уровень конечного давления при сгорании образца II на ~10% выше по сравнению с образцом 0.

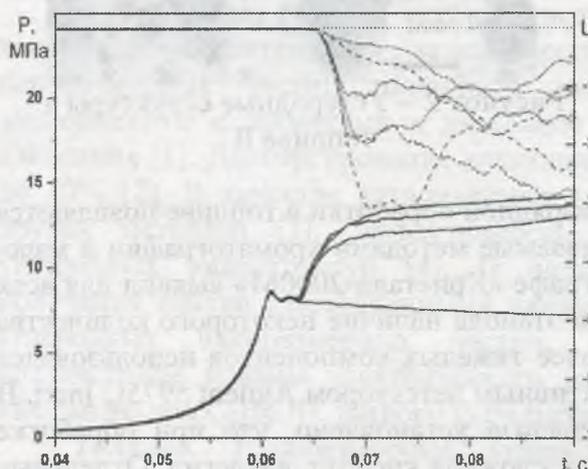


Рисунок 3 – Динамика давления в камере сгорания (сплошные линии) и свечения на длине волны 308.9 нм (штриховые линии) и 431.5 нм (пунктирные линии)

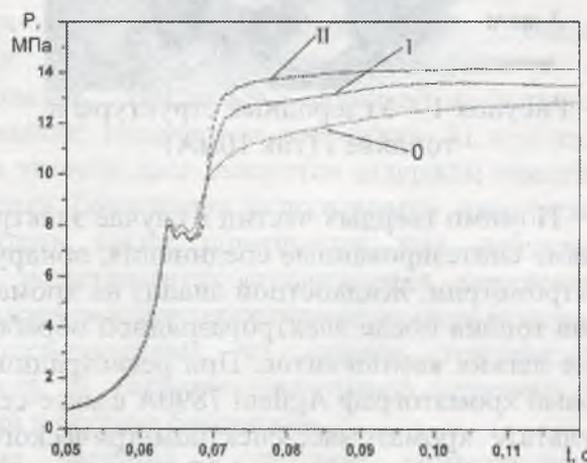


Рисунок 4 – Динамика давления в камере сгорания при сжатии воздуха и горении чистого этанола и модифицированных образцов I и II

Обсуждение. Как видно из экспериментальных данных, скорость горения топлива после электроразрядной обработки может быть увеличена. На динамику горения оказывают влияние как жидкие синтезированные субстанции, так и твердые наночастицы. Жидкие легкие фракции могут улучшать процесс испарения при горении в чашке. Для твердых частиц могут рассматриваться различные механизмы ускорения горения, например эффективная передача тепла на фронт горения за счет высокой теплопроводности, дополнительное энерговыделение при сгорании твердых частиц, поддержка волны горения излучением нагретых частиц, отсутствие твердой фазы в продуктах сгорания [1-4].

Так как синтезированные частицы представляют собой преимущественно пористые кластеры, составленные из цепочечных структур, их влияние может проявляться в ускорении гетерогенных реакций на развитой твердой поверхности в сравнении с газофазным горением. Однако, поскольку в состав материала частиц могут входить неконтролируемые примеси, например металлов от распыления электродов, то каталитический механизм ускоренного горения нельзя исключать из рассмотрения. Нанометровый размер примесных частиц существенен для предотвращения рассасывания тепла на фронте горения, что имело бы место, например, для случая твердой стенки. Идеальными могут считаться частицы с максимальным отношением площади поверхности к объему, т.е. плоскостные структуры, в частности графеноподобные [4].

Список литературы

1. Increased hot-plate ignition probability for nanoparticle-laden diesel fuel / H. Tyagi, P.E. Phelan, R. Prasher et al. // Nano Letters. – 2008. - V. 8. - № 5. - P. 1410-1416.
2. An aerosol rapid compression machine for studying energetic-nanoparticle-enhanced combustion of liquid fuels / C. Allen, G. Mittal, C.J. Sung et al. // International Journal of Chemical Kinetics. - 2011. - Vol. 33. - P. 3367-3374.

3. Jones, M. Experimental study of combustion characteristics of nanoscale metal and metal oxide additives in biofuel (ethanol) / M. Jones, C.H. Li, A. Afjeh, G.P. Peterson // *Nanoscale Research Letters*. – 2001. - Vol. 6. - № 246.

4. Functionalized graphene sheet colloids for enhanced fuel/propellant combustion / J.L. Sabourin, D.M. Dabbs, R.A. Yetter et al. // *ACS Nano*. – 2009. - Vol. 3. - № 12. - P. 3945–3954.

5. Krestinin, A.V. Formation of soot particles as a process involving chemical condensation of polyynes/ A.V. Krestinin // *Chemical Physics Reports*. - 1998. - Vol. 17. - № 8. - P. 1441-1461.

6. Образование наноуглеродных пленочных материалов в газоразрядной плазме / А.А.Золотухин, А.Н. Образцов, А.П. Волков, А.О. Устинов // *ЖЭТФ*. - 2003. - Т. 124. - № 6. - С. 1291-1297.

7. Лещевич, В.В. Импульсные установки для исследования процессов воспламенения и горения при повышенных давлениях / В.В. Лещевич, О.Г. Пенязьков // в кн. «Перспективные технологии», под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: Изд-во УО «ВГТУ», 2011. - С. 482-501.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРНЫХ АЛМАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Витязь П.А.¹, Хейфец М.Л.¹, Сеньют В.Т.²

¹Президиум НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by

²ОИМ НАН Беларуси, Минск, Беларусь E-mail: vsenyut@tut.by

Граница области стабильности алмаза и графита впервые с достаточной точностью определена в работе [1] и затем уточнялась [2, 3] неоднократно в ряде других исследований. Однако в случае кристаллов графита и алмаза малых размеров, для которых вклад поверхностной энергии в термодинамический потенциал значителен, условия фазового равновесия графит–алмаз существенно отличаются от предсказанных общепринятой фазовой диаграммой состояния углерода. Есть предположения, подтвержденные расчетами [4], согласно которым при малых размерах наночастиц именно алмаз, а не графит является термодинамически стабильной формой углерода.

Граница области стабильности алмаза в этом случае должна описываться некоторой поверхностью в пространстве давления, температуры и размеров (r , e) кристаллитов [5]. Примером может служить поверхность фазового равновесия графит – алмаз, построенная с учетом экспериментальных данных в интервале температур $T = 0-3000$ К для кристаллитов алмаза с “эксцентриситетом” $e = 2,5$ (рис. 1).

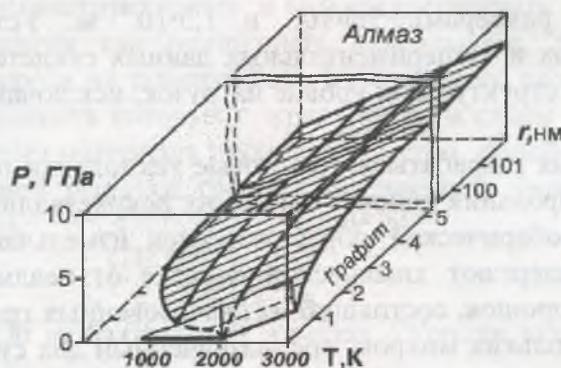


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма состояния графит–алмаз, учитывающая размер частиц [5].