

FORMATION AND STRUCTURE OF FRACTAL SOOT CLUSTERS

Taran E. N.

Physical – Technical Institute of the Dnepropetrovsk National University,
13 Nauchnaya Str., Dnepropetrovsk, 40050, Ukraine

Introduction

The combustion of fossil fuels produces ultra fine soot particles evolved from a complex growth process involving nucleation, surface growth and association. Clusters made up of individual spherules (approximately 20-30-nm diameter) are formed. The basic physical processes of formation underlying the clusters are not well understood. The study of tenuous, low-density structures such as soot has become an active area of research. An important characteristic of many of these structures is a power law relationship between the mass, or number of particles N , and the radius of the cluster R :

$$N \sim R^D \quad (1)$$

The quantity D is the fractal or Hausdorff dimension. The value of D depends on certain features of the growth process and enables to reveal the mechanisms of soot clusters formation. The structure analysis of prime soot clusters is the subject of this paper.

Experimental

Soot clusters are formed in the flat diffusion counter flow acetylene- and toluene-oxygen flames, burning at low pressures. The electric were imposed on flame. Samples were obtained by deposition of soot clusters on TEM grids placed below the pyrolysis zone of flame for a short period of time. For fractal analysis the TEM micrographs of soot aggregate were converted to a digitized image. The micrograph of soot cluster from acetylene-oxygen flame at 20 Torr is shown on the Figure. The dimension of this cluster is about 1.0 μ m.

It is worth pointing out that the 2-D TEM image is a fractal with the same D as the three-dimensional structure if D is less than 2.0. This is the case for soot aggregates obtained in the given work.

Three different methods were used to dimensions D of the soot clusters. They are: ensemble method of clusters ensemble, successive square method and the pair correlation method.

The pair correlation function $c(r)$ is the average density of occupied points in the digital image at a distance r from each occupied point. The pair correlation function for a fractal structure would have the following dependence on r :

$$c(r) \sim r^{D-d} \quad (2)$$

where d is the Euclidian dimension. The computer treatment of digitized images confirms the dependence (2) and hence the fractal nature of soot aggregates obtained in the given work.

Results and Discussion

Figure 1 shows fairly compact soot cluster forming in the acetylene flame at pressure 20 Torr.. Fractal dimension determined by methods of successive squares is $1,31 \pm 0,08$ and correlation function $-1,08 \pm 0,05$. The three directions of growth were distinguished to have an angles of $\alpha=123$, $\beta=112$ and $\gamma=125^\circ$ between two YZ, XZ and XY of the three directions

Prime soot clusters exhibit a variety of morphologies from compact balls to long tenuous chains. The values of fractal dimensions of compact cluster on Figure in X, Y and Z directions D_x , D_y and D_z are listed in the Table 1.

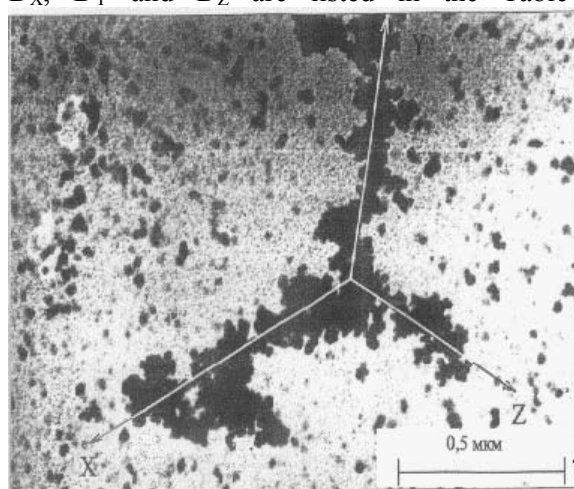


Figure 1. Transmission electron micrograph of soot cluster formed in flames of acetylene at pressure 20 Torr.

Our understanding of aggregation process is much improved by numerical simulations. It is well known that the mechanism of cluster-cluster diffusion limited aggregation results in fractal dimension $D \approx 1,7$. We interpret the formation of prime contrast soot clusters with fractal dimensions $1,08 \leq D_x \leq 1,31$ (Table 1) as being driven by the long-ranged repulsion between charged clusters [1], which makes it more probable that clusters will approach each other "tip to tip".

Table 1. Fractal dimensions D_x , D_y and D_z of prime soot clusters

| Fuel | Pressure, Torr | Characterization of cluster | Dimensions of clusters, μ | Diameter of spherules, nm | Fractal dimensions | | |
|-----------|----------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| | | | | | D_x | D_y | D_z |
| Acetylene | 1,6 | Tenuous | 0,25 | 25,4 | $1,23 \pm 0,07$ | $1,47 \pm 0,08$ | — |
| | 20 | Compact | 1,0 | 44 | $1,57 \pm 0,07$ | $1,32 \pm 0,05$ | $1,23 \pm 0,06$ |
| Toluene | 4,5 | Band-like | 0,11-0,25 | 15,7 | $1,17 \pm 0,05$ | $1,40 \pm 0,10$ | — |
| | " | Compact | 0,23-0,50 | " | $1,91 \pm 0,04$ | $1,59 \pm 0,06$ | $1,52 \pm 0,05$ |

In summary, during the course of an experiment, prime soot clusters grow in the X direction into a rod-like object. The X direction is basic one of growth of clusters. The Coulomb interaction between aggregating particles seems of great importance.

In the Y and Z directions tenuous low density clusters grown on the framework under the adsorption process of carbon macromolecules.

Conclusion

Cluster formation on the framework from charged precursors is the main channel in soot

formation under combustion and pyrolysis of hydrocarbon fuels.

Reference

1. Taran E.N. Formation of fractal soot clusters in low-pressure flame plasma. In: Diamond Films and Films of Related Materials. Proc. 15th Intern. Symposium Thin Films in Electronics. Kharkov, Ukraine, 2003, -p.277-283.

ОБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРА ФРАКТАЛЬНЫХ САЖЕВЫХ КЛАСТЕРОВ

Таран Э. Н.

Физико-Технический Институт Днепропетровского
Национального Университета
Пер. Научный 13, Днепропетровск, 49050 Украина

Введение

При горении углеводородных топлив образуются ультра малые частицы сажи, эволюционирующие в результате сложных процессов роста, включающих нуклеацию, поверхностный рост и коагуляцию. При этом образуются кластеры, состоящие из индивидуальных сферических частиц диаметром примерно 20-30нм. Основные физические процессы образование сажевых кластеров недостаточно хорошо поняты. Изучение разреженных структур, таких как сажа, являются активной областью исследований. Важной характеристикой многих из этих структур является степенная зависимость между массой или числом частиц N и радиусом кластера R :

$$N \sim R^D \quad (1)$$

Величина D является фрактальной или Хаусдорфовой размерностью. Величина D зависит от определенных особенностей процессов роста и дает возможность путем сопоставления с результатами компьютерного моделирования при различных предположениях определить механизмы образования сажевых кластеров. Фрактальный анализ первичных сажевых кластеров является объектом настоящих исследований.

Эксперимент

Сажевые кластеры образовывались в плоских ацетилено- и толуоло-кислородных пламенах низкого давления на встречных струях. Электрическое поле накладывалось на пламя. Образцы получились осаждением сажевых кластеров на электронно-микроскопические сетки помещаемые непосредственно ниже пиролизной зоны пламени на короткие промежутки времени. Для фрактального анализа сажевых агрегатов каждое изображение преобразовывалось в цифровое. Три различных метода применялись для определения фрактальной размерности кластеров D : метод ансамбля кластеров, метод вложенных кластеров и метод корреляционной функции. Корреляционная функция для фрактальной структуры имеет сложную зависимость от r :

$$c(r) \sim r^{D-d} \quad (2)$$

где d -размерность пространства.

Результаты и обсуждения

На рисунке показана электронно-микроскопическая фотография сажи, образующейся в пламени ацетилена при давлении 20 Торр. На рисунке видны компактный кластер, а также поле отдельных частиц. Фрактальная размерность кластера, определяется методом вложенных квадратов, равна 1.31 ± 0.07 , а методом корреляционной функции- 1.08 ± 0.05 . На рисунке отчетливо выделяется три направления анизотропного роста кластера: X , Y и Z . Углы между двумя направлениями- $\alpha = \angle YZ$, $\beta = \angle XZ$, $\gamma = \angle YX$ равны 1230, 1120 и 1250 соответственно.

Морфология первичных сажевых кластеров варьируется от компактных шаров до длинных редких цепей. Значения фрактальных размерностей кластера, показанного на рисунке-, приведены в таблице 1. Для понимания процессов агрегации весьма важны результаты численного моделирования. Мы интерпретируем образование структур с $1,08 \leq D \leq 1,31$ как результат дальнего действия отталкивания между одноименно заряженными кластерами [1], которое обеспечивает более вероятный процесс присоединения кластера к выступу растущего кластера.

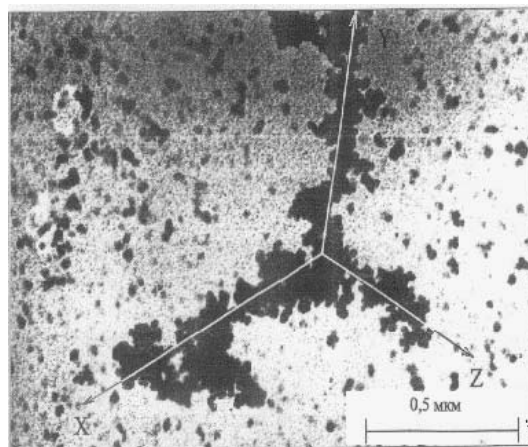


Рисунок. Электронно-микроскопическая фотография кластера, образовавшегося в пламени ацетилена при давлении $P=20$ Торр.

В процессе эксперимента первичные сажевые кластеры растут в направлении X, которое является основным направлением роста. Кулоновское взаимодействие между агрегирующими частицами является весьма важным. В направлениях Y и Z растут редкие кластеры в процессе адсорбции углеродных макромолекул на каркасе сажи.

Таблица 1. Фрактальные размерности первичных сажевых кластеров D_x , D_y и D_z

| Топливо | Давление, Торр | Характеристика кластера | Размер кластера, мкм | Диаметр сферических частиц, нм | Фрактальные размерности | | |
|----------|----------------|-------------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|
| | | | | | D_x | D_y | D_z |
| Ацетилен | 1,6 | Разреженный | 0,25 | 25,4 | $1,23 \pm 0,07$ | $1,47 \pm 0,08$ | — |
| | 20 | Компактный | 1,0 | 44 | $1,57 \pm 0,07$ | $1,32 \pm 0,05$ | $1,23 \pm 0,06$ |
| Толуол | 4,5 | Лентоподобный | 0,11-0,25 | 15,7 | $1,17 \pm 0,05$ | $1,40 \pm 0,10$ | — |
| | " | Компактный | 0,23-0,50 | " | $1,91 \pm 0,04$ | $1,59 \pm 0,06$ | $1,52 \pm 0,05$ |

Выводы

Образование кластера на каркасе из заряженных предшественников является одним из основных каналов образования сажи при разложении и горении углеводородных топлив.

Литература

1. Гаран Э.Н. Образование фрактальных сажевых кластеров в плазме разреженного пламени. Мат. 15 Межд. Симп. Тонкие плёнки в электронике. Харьков, Украина: 2003. с. 277-283.