

На правах рукописи

МИХЕЕВА (ПОПОВА) Екатерина Юрьевна

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ
И ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ
ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в ФГБУН Объединенный институт высоких температур Российской академии наук.

- Научный руководитель: кандидат технических наук,
с.н.с., ОИВТ РАН, г. Москва,
Гуренцов Евгений Валерьевич.
- Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор,
зав. лаб., ОИВТ РАН, г. Москва,
Еремин Александр Викторович.
- Официальные оппоненты: кандидат физико-математических наук, ст.н.с.,
в.н.с., ОИВТ РАН, г. Москва,
Башарин Андрей Юрьевич;
доктор физико-математических наук,
зав. лаб., ИХФ РАН, г. Москва,
Власов Павел Александрович.
- Ведущая организация: Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «___» _____ 201__ г. в ___ ч. ___ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.110.02 ФГБУН Объединенного института высоких температур Российской академии наук по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2., экспозал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИВТ РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 201__ г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета Д 002.110.02,
д.ф.-м.н., профессор



В.В. Голуб

© ФГБУН Объединенный институт высоких температур
Российской академии наук, 2013

Общая характеристика работы

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию тепловых эффектов, возникающих при ударно-волновом пиролизе углеводородов; изучению кинетики роста и свойств углеродных частиц в зависимости от условий их формирования; исследованию процесса испарения углеродных частиц под действием лазерного излучения.

Актуальность темы исследования

Одной из важнейших проблем при использовании процессов, связанных с горением углеводородов, является неполное сгорание топлива. В результате отклонения от стехиометрии в сторону увеличения концентрации горючего происходят вредные выбросы углерода в виде аморфных частиц сажи. С другой стороны, сажевые частицы как материал широко применяется во многих отраслях промышленности. Для подавления техногенных выбросов сажи при сжигании углеводородов, а так же для получения углеродных частиц с заданными свойствами необходимы знания о влиянии условий окружающей среды на процесс сажеобразования. Химический состав углеводородов, а также физические условия протекания процесса пиролиза или горения влияют на кинетический механизм роста конденсированной фазы и на свойства образующихся углеродных частиц. Одним из важнейших параметров является температура, определяющая скорости химических реакций и термодинамическую устойчивость промежуточных соединений.

Большинство экспериментальных данных по кинетике сажеобразования было получено в пламенах и ударных трубах. Особенностью ударно-трубного эксперимента является сильное разбавление исследуемой смеси инертными газами для поддержания изотермических условий, в связи с чем практически во всех работах по сажеобразованию считалось, что температура в течение пиролиза не изменяется. Впервые на неизотермические эффекты, возникающие при формировании углеродных частиц при пиролизе сильно разбавленных смесей этилена и гексана, обратили внимание в работе [1]. В более поздних работах [2, 3] было экспериментально показано, что температура реагирующей газовой среды при пиролизе может уменьшаться вследствие преимущественного поглощения тепла при термическом распаде углеродсодержащих молекул или увеличиваться за счет тепловыделения при конденсации углерода. Современные методы моделирования не позволяют достаточно надежно рассчитать изменение температуры при пиролизе углеводородов и образовании конденсированной фазы ввиду существующих неопределенностей, связанных с термодинамическими данными для крупных полиароматических соединений и растущих углеродных частиц. Актуальной фундаментальной задачей современной науки является исследование фазовых переходов в наноструктурах, при

этом термодинамические свойства частиц могут существенно отличаться от свойств твердого материала. Одним из таких процессов является испарение под воздействием лазерного излучения. Экспериментальное исследование этого процесса позволит получить новые фундаментальные данные о свойствах углеродных частиц.

Цели и задачи работы

Целями настоящей работы являлись: экспериментальное исследование возникающих тепловых эффектов при пиролизе ацетилена и бензола и образования конденсированной фазы; анализ влияния температуры на процесс сажеобразования, а также экспериментальное исследование процесса испарения сажевых частиц под действием импульсного лазерного излучения. Для реализации указанных целей были поставлены и решены следующие задачи:

- Развитие комплексной многоканальной диагностики, включающей одновременные измерения температуры, оптической плотности среды и размеров углеродных частиц.
- Экспериментальное определение тепловых эффектов при пиролизе бензола и ацетилена за ударными волнами.
- Экспериментальное исследование влияния добавок водорода и этанола на процесс формирования конденсированной фазы при пиролизе ацетилена и бензола.
- Определение удельной величины теплоты конденсации углеродных частиц при пиролизе углеводородов за ударными волнами.
- Определение зависимости температуры испарения углеродных частиц от их размера и условий формирования.

Научная новизна работы

В данной работе:

1. Развита методика комплексной диагностики для исследования тепловых эффектов, сопровождающих процесс роста углеродных частиц при пиролизе углеводородов за ударными волнами, и процесса испарения углеродных частиц под действием лазерного излучения.
2. Впервые проведено одновременное измерение временных профилей температуры, оптической плотности среды и размеров образующихся углеродных частиц при пиролизе смесей ацетилена, ацетилена с водородом, бензола и бензола с этанолом в аргоне за ударными волнами в диапазоне температур $T=1600-2600$ К и давлений $p=1.5-8.5$ бар.
3. Впервые получены зависимости отклонения реальной температуры смеси при пиролизе $1-2\% \text{ C}_6\text{H}_6 + \text{Ar}$ от начальной температуры за ударной волной. Проведена оценка теплопоглощения вследствие термораспада молекул бензола и тепловыделения за счет конденсации углерода.

4. Определена величина удельной теплоты конденсации углеродных частиц, которая в зависимости от их размера находится в диапазоне 34-60 кДж/моль.
5. Установлено, что температура, соответствующая максимальному выходу конденсированной фазы при пиролизе ацетилена и бензола, не зависит от концентрации углерода в системе.
6. Впервые получена зависимость температуры испарения углеродных частиц от их размера и условий формирования за ударными волнами.

Практическое значение работы

Одновременно измеренные временные профили температуры, оптической плотности среды и размеров углеродных частиц, а также экспериментально полученные данные по влиянию добавок водорода и этанола к смесям ацетилена и бензола в аргоне могут быть использованы для развития моделей процессов сажеобразования при пиролизе и горении различных углеводородов.

Температурные зависимости максимальных размеров образующихся углеродных частиц при пиролизе углеводородов могут быть использованы при разработке технологических процессов производства техуглерода.

Полученные экспериментальные данные по испарению углеродных частиц при импульсном лазерном нагреве могут быть использованы для определения термодинамических свойств частиц и для развития модели лазерно-индуцированной инкандесценции для диагностики размеров частиц и объемной доли конденсированной фазы.

Методы исследования

Экспериментальные исследования проводились на ударной трубе стандартной конструкции с применением оптических методов диагностики. Метод эмиссионно-абсорбционной спектроскопии использовался для измерения текущей температуры смеси, метод лазерной экстинкции для измерения оптической плотности среды и метод лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ) для измерения текущих размеров углеродных частиц.

Защищаемые положения

1. Методика комплексной диагностики для исследования тепловых эффектов, сопровождающих процесс роста углеродных частиц при пиролизе углеводородов за ударными волнами, включающая одновременное измерение температуры реагирующей газовой среды, оптической плотности среды и размеров углеродных частиц.
2. Экспериментальные зависимости отклонения реальной температуры при пиролизе смесей 1-2% $C_6H_6 + Ar$, 1% $C_6H_6 + 1-3\% C_2H_5OH + Ar$, 3-5% $C_2H_2 + Ar$, 3% $C_2H_2 + 3\% H_2$ от начальной температуры за ударной волной вследствие термораспада углеводородов и тепловыделения за счет конденсации углерода.

3. Определенное из экспериментальных данных среднее значение теплоты конденсации одного атома к частице, которое увеличивается с 34 до 60 кДж/моль при увеличении температуры формирования частиц с $T_5=1950$ К до $T_5=2350$ К и соответствующем уменьшении размера частиц от 14 до 3 нм.
4. Определенное из эксперимента значение температуры $T=1925\pm 25$ К, соответствующее максимальному выходу углеродных частиц при пиролизе бензола и ацетилена и не зависящее от концентрации углерода в системе.
5. Подавление процесса сажеобразования при добавке 3% H_2 в смесь 3% $C_2H_2 + Ar$ вследствие изменения кинетического механизма распада ацетилена.
6. Зависимость температуры испарения углеродных частиц от их размера и условий формирования за ударными волнами.

Апробация работы

Результаты работы были представлены и обсуждались на 16 российских и международных конференциях, из которых наиболее значимыми являются: International Workshop and Meeting on Laser-Induced Incandescence (Milano, Italy, 2010; Le Touquet, France, 2012), International Symposium on Combustion (Beijing, China, 2010; Warsaw, Poland, 2012), European Combustion Meeting (Cardiff, Wales, 2011; Lund, Sweden, 2013), XXIII симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2011), Firth International Symposium on Non-Equilibrium Processes, Combustion and Atmospheric Phenomena (Sochi, Russia, 2012). Результаты работы обсуждались на семинаре под руководством С.А. Лосева в НИИ механики МГУ 07.02.2013.

Публикации и личный вклад автора

Результаты работы отражены в 21 публикации, в том числе в 4 статьях в реферируемых научных журналах, 3 из которых входят в список ВАК, и в 17 публикациях в сборниках тезисов российских и международных научных конференций. Автор работы активно участвовал в постановке задачи и анализе результатов. Все экспериментальные данные получены автором лично.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 4-х глав основного текста, заключения и списка литературы. Общий объем – 112 страниц, в том числе 59 рисунков, 4 таблицы и 116 библиографических ссылок.

Содержание диссертации

В **первой главе** обсуждается актуальность исследования процессов сажеобразования с фундаментальной и прикладной точек зрения, представлен обзор литературных данных. Описаны существующие модели механизма сажеобразования. Приведены ссылки на основные работы, посвященные исследованию пиролиза ацетилена, бензола и влиянию добавок водорода и

этанола на процесс сажеобразования. Представлен обзор исследований, посвященных тепловым эффектам при пиролизе углеводородов. Описана существующая модель процесса испарения углеродных частиц при воздействии лазерного наносекундного импульса.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной установки и методик диагностики. Эксперименты проводились на ударной трубе (УТ) стандартной конструкции диафрагменного типа из нержавеющей стали с внутренним диаметром 50 мм. Газовые смеси для исследований составлялись манометрическим способом в смесевом баллоне из нержавеющей стали. Измерения проводились за отраженной ударной волной (ОУВ). Скорость падающей ударной волны (ПУВ) регистрировалась 3 пьезоэлектрическими датчиками давления. Расчет начальных параметров (температуры T_5 и давления p_5) в зоне измерений производился в одномерном газодинамическом приближении без учета протекания химических реакций. Составы исследуемых смесей и параметры экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры экспериментов

№	Состав смеси	T_5 , К	P_5 , бар	$[C]^*$, моль/м ³
А	10% CO ₂ + 90% Ar	1934-2125	6.8-8	-
Б	1% C ₆ H ₆ + 99% Ar	1643-2558	1.4-4.6	0.57-2.11
В	2% C ₆ H ₆ + 98% Ar	1642-2577	1.5-3.6	1.13-2.33
Г	3% C ₂ H ₅ OH + 97% Ar	1740-2206	3.4-4.8	1.13-1.99
Д	1% C ₆ H ₆ + 1% C ₂ H ₅ OH + 98% Ar	1732-2616	3.5-5.5	1.29-3.05
Е	1% C ₆ H ₆ + 3% C ₂ H ₅ OH + 96% Ar	1803-2265	3.3-4.7	2.1-3.78
Ж	3% C ₂ H ₂ + 97% Ar	1618-2573	4.5-8.9	1.69-3.19
З	5% C ₂ H ₂ + 95% Ar	1658-2483	4.5-10.4	3.27-6.89
И	3% C ₂ H ₂ + 3% H ₂ + 96% Ar	1755-2380	4.2-8.4	1.68-3.44

* – максимальная концентрация атомов углерода в системе. Двуокись углерода не вступает в химические реакции в исследуемом диапазоне температуры, поэтому для смеси А не указана величина $[C]$.

Для определения температуры газовой среды, содержащей конденсированные частицы, применялся метод эмиссионно-абсорбционной спектроскопии. На рис. 1 представлена оптическая схема диагностики. Метод эмиссионно-абсорбционной спектроскопии представляет собой 2х канальную схему измерения собственного излучения исследуемой среды и ее поглощения в той же спектральной области. Температура среды определялась на основании законов Ламберта-Бэра и Кирхгофа с использованием измеренных сигналов излучения и поглощения по соотношению

$$T(t) = \frac{hc}{\lambda k} \left\{ \ln \left[1 + \left(\exp \left(\frac{hc}{\lambda k T_0} \right) - 1 \right) \left(1 - \frac{I_a(t) - I_0}{I_e(t)} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (1)$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света, λ – диагностическая длина волны, k – постоянная Больцмана, T_0 – яркостная температуры источника сравнения, I_0 – интенсивность излучения источника сравнения, $I_e(t)$ и $I_a(t)$ – время-разрешенные сигналы излучения и излучения + поглощения

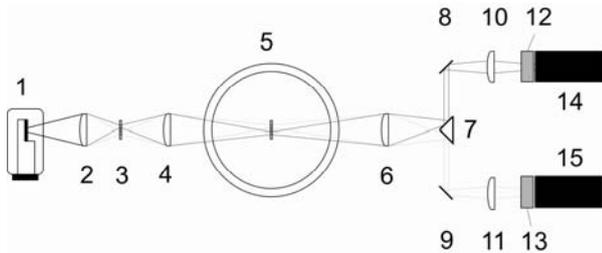


Рис. 1. Схема измерения температуры методом эмиссионно-абсорбционной спектроскопии:

1 – ленточная вольфрамовая лампа; 2, 4, 6, 10, 11 – собирающие линзы; 3 – разделительная пластинка с двумя одинаковыми отверстиями; 5 – ударная труба; 7 – зеркальная призма; 8, 9 – алюминиевые зеркала; 12, 13 – узкополосные фильтры; 14, 15 – фотоэлектронные умножители (ФЭУ)

соответственно. Данный метод применим для измерения температуры газовой среды, содержащей конденсированные частицы, в предположении преобладания поглощения света частицами над рассеянием. Преимуществом данного метода является тот факт, что для определения температуры не нужно привлекать дополнительные сведения об оптических свойствах системы. Температура измерялась на длине волны 589 нм, соответствующей D-линии натрия, для апробации схемы температурных измерений в нереагирующей среде с использованием естественной примеси натрия.

Схема измерений оптической плотности среды методом лазерной экстинкции и размеров углеродных частиц методом ЛИИ представлена на рис. 2.

2. Метод лазерной экстинкции основан на измерении поглощения лазерного излучения, проходящего через исследуемую среду, содержащую конденсированную фазу. Измерения проводились с помощью He-Ne газового лазера на длине волны 633 нм, с использованием чувствительного фото диода и интерференционного фильтра с полушириной 1 нм для подавления собственного излучения среды. Оптическая плотность среды определялась по соотношению

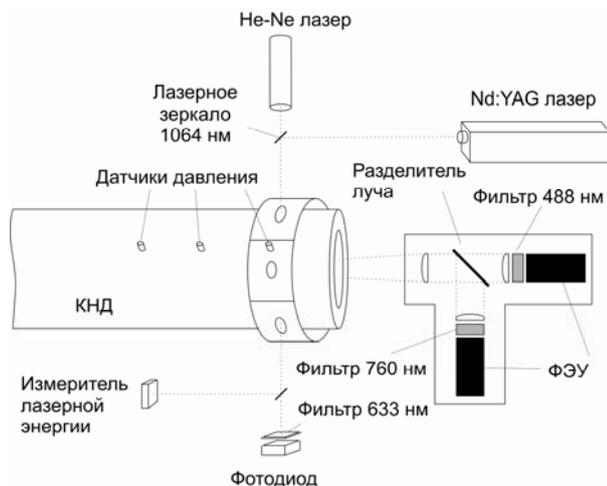


Рис. 2. Схема измерения оптической плотности среды методом лазерной экстинкции и размеров углеродных частиц методом ЛИИ

излучения, проходящего через исследуемую среду, содержащую конденсированную фазу. Измерения проводились с помощью He-Ne газового лазера на длине волны 633 нм, с использованием чувствительного фото диода и интерференционного фильтра с полушириной 1 нм для подавления собственного излучения среды. Оптическая плотность среды определялась по соотношению

$$D = \frac{\ln \left(\frac{I}{I_0} \right)}{[C]l}, \quad (2)$$

где I_0 и I – падающий и прошедший сигналы лазерного излучения, $[C]$ – концентрация атомов углерода в системе, l – длина оптического пути.

Метод ЛИИ заключается в нагреве частиц мощным лазерным импульсом и регистрации их теплового излучения. Для нагрева частиц использовался Nd:YAG лазер, излучающий на длине волны 1064 нм с длительностью импульса 12 нс. Сигналы инкаандесценции (теплового излучения) регистрировались на двух длинных волн: 488 и 760 нм с помощью ФЭУ с временным разрешением 780 фс. Количественные измерения размеров частиц методом ЛИИ производились путем аппроксимации время-разрешенного сигнала излучения лазерно-нагретых частиц расчетной зависимостью при варьировании среднего размера и геометрического отклонения от среднего размера. Модель ЛИИ основана на решении уравнений сохранения энергии и массы для сферической частицы и учитывает процессы лазерного нагрева и конвективного, радиационного охлаждения, а так же охлаждения испарением. Регистрация ЛИИ сигналов проводилась с различной задержкой относительно прихода ОУВ в исследовательское сечение, таким образом, производились измерения частиц разного размера в процессе их роста. В связи с неопределенностью оптических и теплофизических свойств частиц погрешность измерения размера углеродных частиц составляла $\pm 20\%$. После нескольких экспериментов углеродные частицы собирались со стенок УТ на специальную медную подложку и исследовались на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Из сравнения величин конечных размеров частиц, рассчитанных методом ЛИИ, и значений, полученных в результате анализа сделанных микрофотографий, было извлечено значение коэффициента аккомодации поступательной энергии молекул аргона на поверхности углеродных частиц равное $\alpha = 0,23$.

Впервые предложено использование комбинации методов лазерной экстинкции и ЛИИ для исследования процесса испарения углеродных частиц под воздействием импульса лазерного излучения (см. рис. 2). Нагрев углеродных частиц до температуры испарения производился импульсом Nd:YAG лазера с плотностью энергии излучения 0,08-0,5 Дж/см². Одновременно в этом же исследуемом объеме проводилось наблюдение за изменением объемной доли конденсированной фазы методом лазерной экстинкции. В момент импульса Nd:YAG лазера наблюдалось резкое падение сигнала экстинкции, что являлось свидетельством процесса испарения углеродных частиц. Максимальная температура, до которой нагревались частицы в момент импульса Nd:YAG лазера, измерялась методом двухлучевой пирометрии.

Третья глава посвящена исследованию тепловых эффектов и процесса формирования углеродных частиц при пиролизе бензола и смесей бензола с этанолом (смеси Б-Е, см. табл. 1) за ударными волнами в диапазоне температур $T_5 = 1642-2616$ К и давлений $p_5 = 1,4-5,5$ бар.

Экспериментально измеренные временные профили температуры, оптической плотности среды и размеров частиц при пиролизе 1% C₆H₆ + Ar

приведены на рис. 3. Во всем диапазоне измерений реальная температура $T_{изм}$ в процессе пиролиза оказалась ниже начальной за ОУВ T_5 . Максимальное возможное падение температуры ввиду теплопоглощения при распаде бензола было оценено при помощи кинетического моделирования по механизму из работы [4]. Соответствующая расчетная температура $T_{расчет}$ представляет собой оценку «снизу» минимальной возможной температуры, учитывая только эндотермику первых стадий распада бензола.

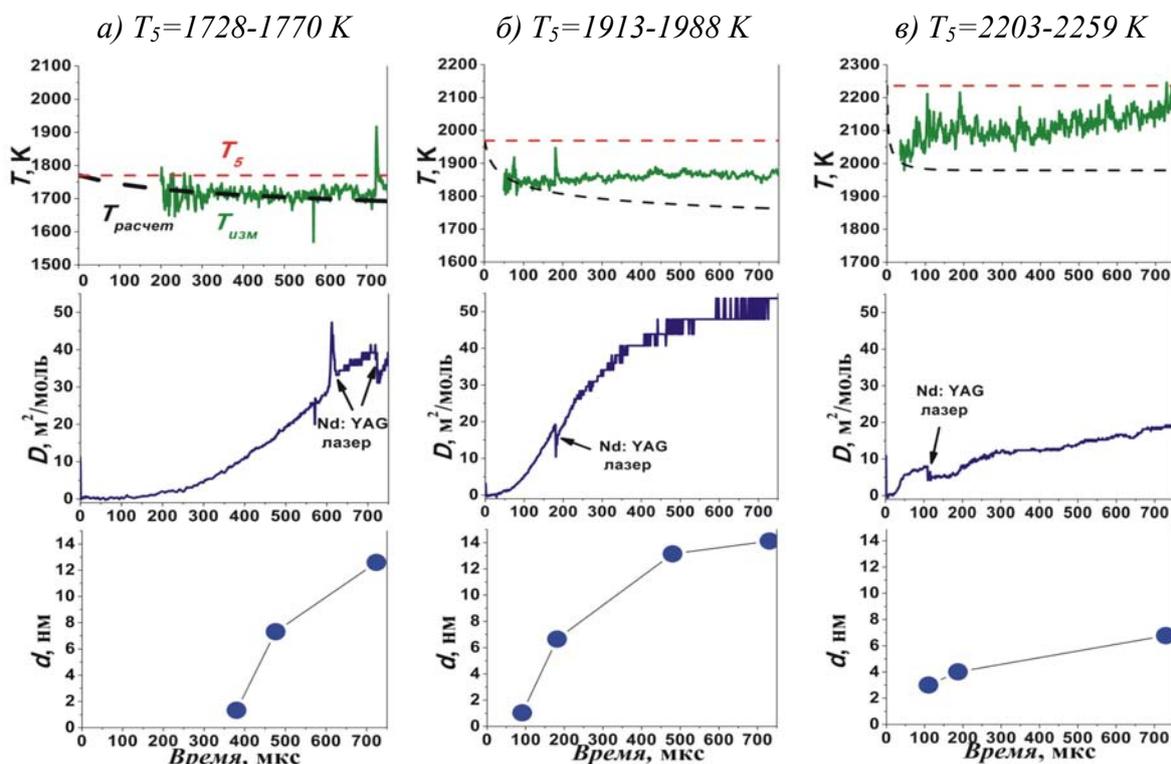


Рис. 3. Экспериментально измеренные временные профили температуры, оптической плотности среды и размеров частиц и при пиролизе смеси 1% $C_6H_6 + Ar$

При температурах $T_5=1728-1770$ К (см. рис. 3, а) появление конденсированной фазы наблюдается со значительной задержкой 200-400 мкс относительно момента прихода ОУВ. Реальная температура оказывается на 50-70 К ниже начальной T_5 . Профиль измеренной температуры хорошо согласуется с расчетным профилем $T_{расчет}$, таким образом, изменение температуры в течение пиролиза в данном режиме полностью определяется теплопоглощением при распаде бензола. При повышении начальной температуры до $T_5=1913-1988$ К (см. рис. 3, б) процесс пиролиза бензола протекает быстрее. Конденсированная фаза появляется уже на временах 50-100 мкс. Вследствие увеличения степени распада бензола в данном температурном режиме наблюдается увеличение падения измеренной температуры относительно T_5 в начале процесса (на временах порядка 50 мкс). Экспериментально измеренные профили температуры $T_{изм}$ совпадают с расчетом $T_{расчет}$ только в начале процесса, далее наблюдается постепенное увеличение температуры смеси, связанное с тепловыделением при конденсации. При переходе к высокотемпературным

режимам $T_5=2203-2259$ К (см. рис. 3, в) появление конденсированной фазы наблюдается на временах 0-25 мкс. В данных режимах степень распада бензола близка к 100% и максимальное падение температуры вследствие эндотермики распада бензола составляет 220 К. Далее, как и в предыдущем температурном режиме, экспериментально наблюдается монотонный рост температуры в связи с тепловыделением при конденсации углерода из газовой фазы.

Для всех исследованных условий характер измеренных временных профилей размеров углеродных частиц совпадает с характером профилей оптической плотности среды, что свидетельствует о протекании процесса поверхностного роста частиц за счет конденсации углерода из газовой фазы.

Зависимость отклонения реальной температуры от начальной температуры T_5 при пиролизе смесей 1-2 % $C_6H_6 + Ar$ в исследованном диапазоне начальных температур представлена на рис. 4. Тепловой эффект ($T_{изм}-T_5$) возрастает с увеличением T_5 вследствие увеличения степени распада бензола. Величина максимального падения температуры в режимах полного распада бензола составляет 120 К для смеси 1% $C_6H_6 + Ar$ и 285 К для смеси 2 % $C_6H_6 + Ar$.

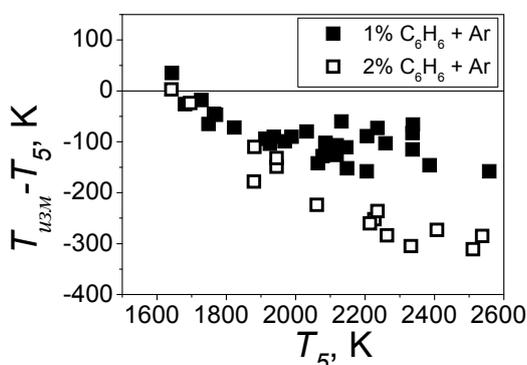


Рис. 4. Отклонение измеренной температуры от начальной за ОУВ в момент 700 мкс

Экспериментально был обнаружен сдвиг максимума оптической плотности среды в зависимости от температуры со значения $T_5=1920$ К для смеси 1% $C_6H_6 + Ar$ до $T_5=2140$ К для смеси 2% $C_6H_6 + Ar$ – рис. 5, а. На рис. 5, б эта же группа данных приведена в зависимости от измеренной температуры. Для обеих смесей наблюдается единая температурная зависимость – см. рис. 5, б. Этот результат свидетельствует, что сдвиг колоколообразной температурной зависимости оптической плотности с увеличением концентрации бензола определяется тепловыми эффектами, сопровождающими процесс пиролиза. Таким образом, одновременные измерения текущей температуры среды и оптической плотности конденсированной фазы, позволяют получить точную температурную зависимость выхода конденсированной фазы.

Увеличение температуры $\Delta T_{конд}$, связанное с

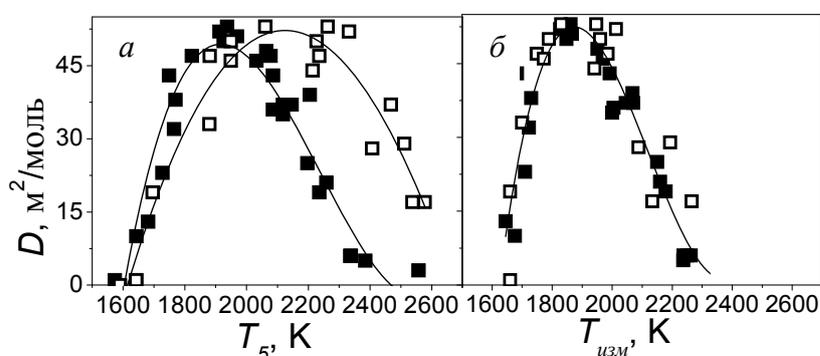


Рис. 5. Колоколообразная зависимость оптической плотности среды при пиролизе бензола от начальной температуры T_5 – (а); от текущей измеренной температуры $T_{изм}$ – (б). Сплошные кривые – аппроксимация экспериментальных данных полиномом

выделением тепла в течение роста конденсированной фазы, при пиролизе смеси 1% $C_6H_6 + Ar$ было оценено как разность между измеренной текущей температурой и рассчитанной с использованием кинетического механизма распада бензола ($T_{изм}-T_{расчет}$). Повышение температуры за счет конденсации ($T_{изм}-T_{расчет}$) увеличивается с увеличением начальной температуры T_5 ввиду увеличения степени распада бензола, которое приводит к увеличению количества «строительного материала» для роста углеродных частиц. При температурных режимах, соответствующих полному распаду бензола, и таким образом, при возможной полной трансформации всего углерода системы в конденсированную фазу, повышение температуры за счет процесса конденсации, имеет постоянное значение при $T_5 > 2000$ К для смеси 1% $C_6H_6 + Ar$. Повышение температуры в течение роста частиц ($T_{изм}-T_{расчет}$) может быть пересчитано в интегральное тепловыделение, называемое теплотой конденсации [2]. Средняя величина удельной теплоты конденсации углеродных частиц в расчете на один атом была оценена следующим образом:

$$q_{конд} = \frac{C_p \Delta T_{конд}}{N n_f} , \quad (3)$$

где C_p – удельная теплоемкость смеси, $\Delta T_{конд} = T_{изм} - T_{расчет}$ – повышение температуры за счет конденсации, n_f – среднее количество атомов углерода в частице, рассчитанное в приближении плотности частиц равной $1,8$ г/см³, и N – численная плотность частиц, рассчитанная по измеренным объемной доли конденсированной фазы f_v (эта величина пропорциональна оптической плотности среды) методом лазерной экстинкции и размерам частиц d методом ЛИИ:

$$N = \frac{6 f_v}{\pi d^3} . \quad (4)$$

Полученные по соотношению (3) значения теплоты конденсации в зависимости от количества атомов углерода в частицы представлены на рис. 6 в сравнении с результатами расчета из работы [1]. Данные результаты извлечены из экспериментальных данных, соответствующих условиям $T_5 = 1918-2338$ К, так как в данных условиях наблюдалось максимальное повышение температуры за счет конденсации. С увеличением температуры в данной диапозоне T_5 конечный размер частиц снижается, что подтверждают результаты ЛИИ измерений. Величина $q_{конд}$ оказалась различной для частиц разного размера и образовавшихся соответственно при различных начальных температурах. Для частиц размером 3 нм было получено значение теплоты конденсации равное 60 кДж/моль. Для частиц размером 14 нм – 34 кДж/моль. Зависимость теплоты конденсации от размеров частиц свидетельствует о различии энергий связи в частицах углерода разного размера, сформировавшихся при разных температурах. Косвенно этот

факт может свидетельствовать о повышении степени кристаллизации частиц с повышением температуры, отмеченной ранее в работе [5].

При повышенных температурах $T > 2000$ К в смесях с добавкой этанола (смеси Д, Е, см. табл. 1) наблюдалось значительное повышение температуры по сравнению со смесями бензола в аргоне за счет экзотермических окислительных реакций между продуктами распада этанола. На основании проведенных кинетических расчетов установлено, что экзотермическая реакция образования H_2O является

причиной дополнительного повышения температуры. Положение центра колоколообразной температурной зависимости оптической плотности среды не изменяется при добавке этанола. Однако обнаружено уменьшение оптической плотности при добавке 1% C_2H_5OH к смеси 1% $C_6H_6 + Ar$ на 25 %, а при добавке 3% C_2H_5OH более чем на 50%. Учитывая, что расчет оптической плотности среды по соотношению (2) предполагает нормировку на суммарную концентрацию атомов углерода в системе, а при пиролизе смеси 3% $C_2H_5OH + Ar$ образования углеродных частиц не наблюдалось, было установлено, что уменьшение оптической плотности среды свидетельствует об эффекте разбавления бензола этанолом.

Четвертая глава посвящена исследованию тепловых эффектов и процесса формирования углеродных частиц при пиролизе ацетилена и смесей ацетилена с водородом (смеси Ж-И, см. табл. 1) за ударными волнами в диапазоне температур $T_5=1618-2573$ К и давлений $p_5=4,51-10,4$ бар.

Было установлено, что при пиролизе смеси 3% $C_2H_2 + Ar$ при различных начальных температурах T_5 за ОУВ температура смеси не изменяется в течение 200-1000 мкс. Однако в смеси 5% $C_2H_2 + Ar$ температура не остается постоянной (рис. 7). При $T_5=1815$ К (см. рис. 7, а), начиная с момента времени 400 мкс после ОУВ, был обнаружен постепенный рост температуры, сопровождающий одновременный рост объемной доли конденсированной фазы в системе. Данное повышение температуры связано с выделением теплоты при конденсации углерода. При $T_5=1975$ К (см. рис. 7, б) наблюдалось падение температуры на 150 К, связанное с эндотермикой начальных реакций распада, в начале процесса пиролиза и дальнейшее постепенное увеличение температуры. В высокотемпературном режиме $T_5=2400$ К (см. рис. 7, в) было обнаружено еще большее начальное падение температуры, связанное с увеличением степени распада ацетилена.

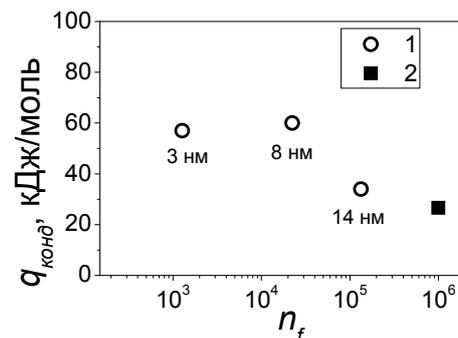


Рис. 6. Средняя теплота конденсации в зависимости от количества атомов углерода в частице:

1 – значения, извлеченные из экспериментальных данных, 2 – результаты расчета из работы [1]

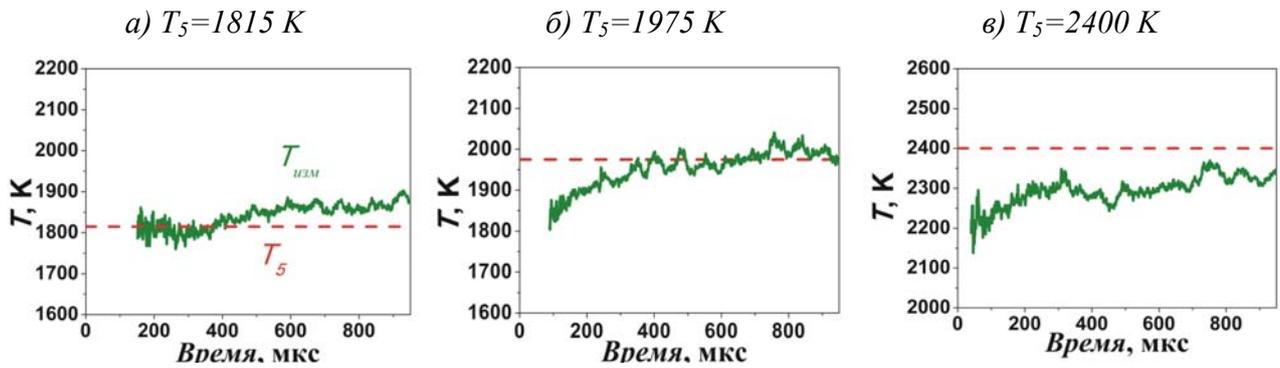


Рис. 7. Измеренные временные профили температуры при пиролизе смеси 5% $C_2H_2 + Ar$

При добавлении 3% H_2 в смесь 3% $C_2H_2 + Ar$ максимальное значение оптической плотности среды уменьшается в 2,5 раз (рис. 8, а), а конечный размер углеродных частиц уменьшается в 1,25 раза (рис. 8, б), что хорошо согласуется, имея в виду соотношение между объемом и размером частицы ($V \sim d^3$). Уменьшение оптической плотности может быть следствием уменьшения степени распада молекул ацетилена в присутствии молекулярного водорода или изменения оптических свойств частиц с уменьшением их размеров.

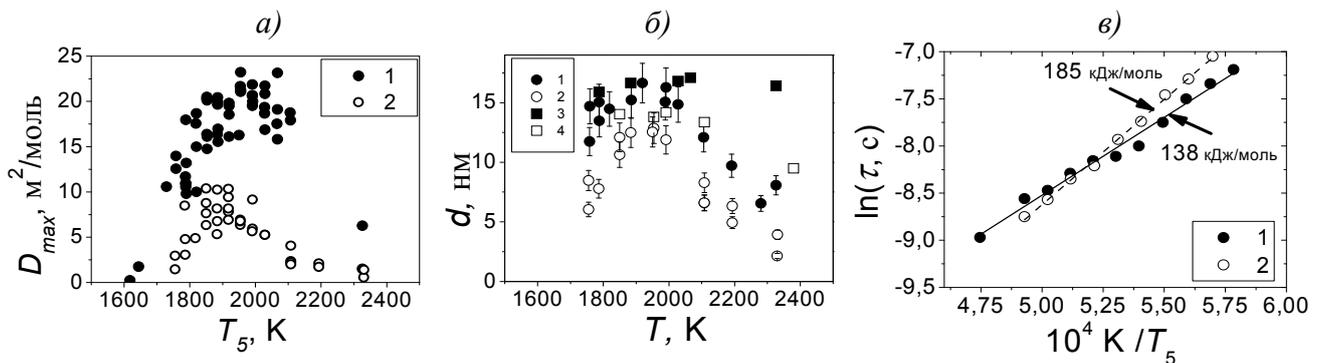
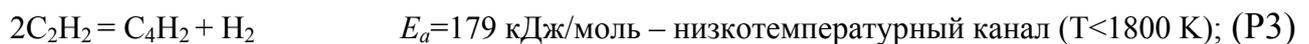
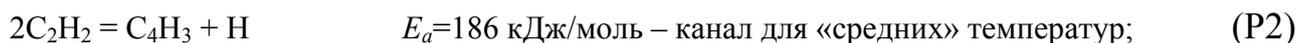
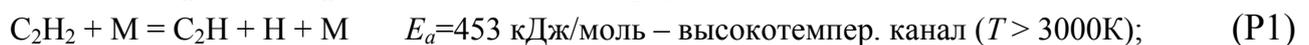


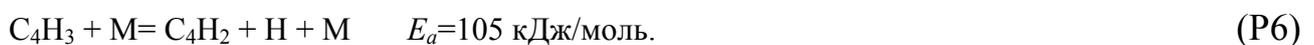
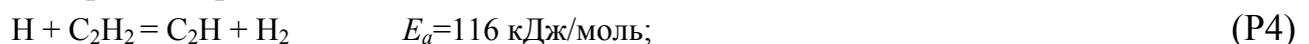
Рис. 8. Влияние добавки водорода на температурные зависимости:

(а) максимальной оптической плотности среды; (б) конечных размеров частиц (1, 2 результаты ЛИИ, 3,4 данные ПЭМ); (в) времен индукции появления конденсированной фазы, линии – аппроксимация экспериментальных данных. (1,3 – 3% $C_2H_2 + Ar$, 2,4 – 3% $C_2H_2 + 3\% H_2 + Ar$)

Температурная зависимость времени индукции характеризует эффективную энергию активации начальных реакций пиролиза. На рис. 8, в приведены полученные температурные зависимости времен индукции для смесей ацетилена с водородом. Для анализа этих зависимостей были рассмотрены начальные реакции распада ацетилена [6]:



и вторичные реакции цепи:



Извлеченные из экспериментальных данных значения энергии активации составляют для смеси 3% $C_2H_2 + Ar$ 138 кДж/моль, для смеси с добавкой

водорода 185 кДж/моль. Первое значение близко к энергии активации реакции (P4), а второе значение совпадает с E_a для реакции (P2). Главным каналом распада ацетилена при «средних» температурах является реакция (P2). Однако «узким горлом» цепи является реакция (P4), через которую происходит образование C_4H_2 в реакции (P5) (главный интермедиат для образования частиц). Добавка водорода замедляет реакцию (P4), так как сдвигает равновесие между прямой и обратной реакцией за счет увеличения концентрации молекулярного водорода в системе. Вследствие этого реакции (P2) и (P6) становятся главным каналом для распада ацетилена и образования C_4H_2 . В результате скорость процесса образования C_4H_2 снижается, что и является причиной снижения объемной доли конденсированной фазы, обнаруженного при измерении оптической плотности среды в видимой части спектра.

Пятая глава посвящена исследованию процесса испарения углеродных частиц, синтезированных при пиролизе смеси 1% $C_6H_6 + Ag$ за ударными волнами, при воздействии импульсного излучения Nd: YAG лазера с плотностью энергии в диапазоне от 0,08 до 0,5 Дж/см².

Для исследования влияния плотности энергии лазера на процесс испарения углеродных частиц была проведена серия экспериментов со смесью 1% $C_6H_6 + Ag$ при примерно постоянных условиях за ОУВ: $T_5=2040-2180$ К, $p_5=3.2-4.1$ бар с задержкой нагревающего лазерного импульса относительно прихода ОУВ 620 мкс. Плотность энергии лазерного излучения варьировалась в диапазоне 0,08-0,5 Дж/см². При значениях плотности энергии меньше 0,12 Дж/см² не было обнаружено падения объемной доли конденсированной фазы. Эта величина плотности энергии соответствует критическому порогу испарения в условиях проведенного эксперимента. В режимах, соответствующих плотности энергии 0,08-0,12 Дж/см², величина максимальной температуры, достигаемой частицами в процессе нагрева, увеличивается от значения 3100 до 3500 К с увеличением плотности энергии в импульсе нагревающего лазера. При плотности энергии лазерного излучения больше 0,12 Дж/см² величина измеренной максимальной

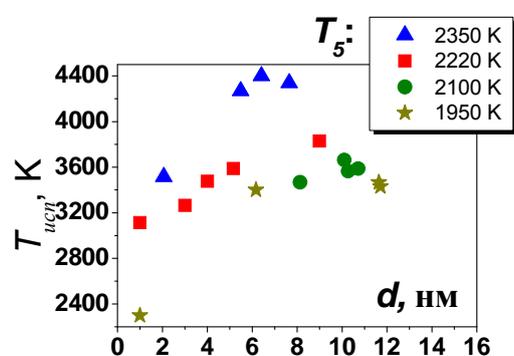


Рис. 9. Измеренные температуры испарения углеродных частиц в зависимости от их средних размеров и условий формирования

температуры составляет 3500 ± 100 К и уже не зависит от величины энергии в импульсе. Таким образом, это значение максимальной температуры, достигаемой частицами в течение лазерного нагрева, можно интерпретировать как температуру испарения углеродных частиц.

Зависимость измеренной температуры испарения углеродных частиц, сформированных при пиролизе 1% $C_6H_6 + Ag$, от их среднего размера приведена на рис. 9. Данная

экспериментальная серия была проведена при плотности энергии лазерного излучения 0,43-0,48 Дж/см². Результаты, приведенные на рис. 9, разделены на четыре группы по начальным температурам за ОУВ. Самые большие $T_{исп}$ достигаются частицами, формирующимися при более высоких температурах окружающей среды $T_5=2337-2386$ К. Значение температуры испарения в течение лазерного нагрева для этих частиц составляет 4400 К, что хорошо коррелирует с результатами, опубликованными в работе [7], где были получены значения $T=4000-4500$ К для частиц сажи в экспериментах в пламенах при аналогичных значениях плотности энергии нагревающего лазерного излучения. Для частиц, формирующихся при более низких температурах $T_5 < 2200$ К температура испарения не превышает значение 3800 К. Эти результаты качественно хорошо согласуются с повышением энергии связи атомов в частице при увеличении температуры их формирования, описанный в главе 3.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

Основные результаты и выводы

- Развита методика комплексной диагностики для исследования тепловых эффектов, сопровождающих процесс роста углеродных частиц при пиролизе углеводородов за ударными волнам, и процесса испарения углеродных частиц под действием лазерного излучения. Данный комплекс включает: одновременное измерение температуры смеси методом эмиссионно-абсорбционной спектроскопии; измерение времен индукции появления конденсированной фазы, оптической плотности среды и скорости роста углеродных частиц методом лазерной экстинкции и измерение текущих размеров углеродных частиц в процессе их формирования методом лазерно-индуцированной инкандесценции.
- Обнаружено значительное отклонение реальной температуры смеси от начальной за ударной волной при пиролизе смесей 1-2% $C_6H_6 + Ar$. Получены экспериментальные зависимости изменения температуры смеси при пиролизе 1-2% $C_6H_6 + Ar$ от начальной температуры T_5 . Проведена оценка теплоты поглощения вследствие термораспада молекул бензола и тепловыделения за счет конденсации углерода.
- Найдено средняя теплота конденсации углеродных частиц, значение которой в зависимости от размера частиц и температуры их образования находится в диапазоне 34-60 кДж/моль.
- Найдены зависимости оптической плотности среды, содержащей конденсированную фазу, размеров углеродных частиц и константы скорости роста конденсированной фазы от реальной температуры смеси при пиролизе 1-2% C_6H_6 в аргоне. Установлено, что температура, соответствующая макси-

мальной оптической плотности среды и максимальному размеру образующихся углеродных частиц, не зависит от концентрации углерода в системе.

- Установлено, что подавление процесса сажеобразования при добавке 1-3% C_2H_5OH в смесь 1% $C_6H_6 + Ag$ связано с эффектом разбавления смеси. Экспериментально обнаружено увеличение температуры при пиролизе бензола с добавлением этанола, связанное с теплотой реакции образования H_2O .
- Найдено, что при пиролизе смеси 3% $C_2H_2 + Ag$ реальная температура не отличается от начальной T_5 в диапазоне начальных условий $T_5=1618-2573$ К. При пиролизе смеси 5% $C_2H_2 + Ag$ в низкотемпературных режимах $T_5 < 1850$ К обнаружено увеличение температуры относительно начальной за ударной волной, в то время как в высокотемпературных режимах $T_5 > 1850$ К установлено снижение температуры относительно T_5 . Показано, что тепловой эффект при пиролизе ацетилена зависит от начальной температуры за ударной волной вследствие изменения кинетического механизма распада ацетилена с увеличением температуры.
- Получены зависимости конечной оптической плотности среды и размеров углеродных частиц, образующихся при пиролизе смеси 3% $C_2H_2 + Ag$, от температуры и давления. Обнаружено, что конечный размер углеродных частиц определяется степенью и скоростью распада ацетилена. Продемонстрировано, что с увеличением температуры ($T_5 > 1950$ К) размер частиц и оптическая плотность среды уменьшаются.
- Установлен эффект подавления процесса сажеобразования при добавке 3% H_2 в смесь 3% $C_2H_2 + Ag$, заключающийся в увеличении времен индукции появления конденсированной фазы, уменьшении размеров углеродных частиц и уменьшении оптической плотности среды. Показано, что данный эффект связан с изменением кинетического пути распада ацетилена.
- Установлена величина плотности энергии лазерного излучения $0,12$ Дж/см², соответствующая порогу испарения углеродных частиц, синтезированных при пиролизе углеводородов. Найдены зависимости температуры испарения углеродных частиц от их размеров и условий формирования.
- Показано, что рост температуры ($T_5 > 1950$ К) образования частиц приводит не только к уменьшению их размера, но и к увеличению энергии связи атомов в частице и температуры их испарения, что косвенно свидетельствует о повышении степени кристаллизации частиц.

Список литературы

1. *Zhil'tsova I.V., Zaslanko I.S., Karasevich Y.K. et al. Nonisothermal Effects in the Process of Soot Formation in Ethylene Pyrolysis behind Shock Waves // Kinetics and Catalysis. – 2000. - Vol. 41. – P. 76–89.*

2. *Emelianov A., Eremin A., Makeich A. et al.* Heat release of carbon particle formation from hydrogen-free precursors behind shock waves // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. - Vol. 30. - P. 649-656.
3. *Agafonov G.L., Smirnov V.N., Vlasov P.A.* Shock tube and modeling study of soot formation during the pyrolysis and oxidation of a number of aliphatic and aromatic hydrocarbons // Proceedings of the Combustion Institute. – 2011. Vol. – 33. P. - 625-632.
4. *Wang H., Laskin A., Moriarty N., Frenklach M.* On unimolecular decomposition of phenyl radical // Proceedings of the Combustion Institute. – 2000. – Vol. 28. – P. 1545-1555.
5. *Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.Gg.* Spectral and structural properties of carbon nanoparticle forming in C3O2 and C2H2 pyrolysis behind shock waves // Proceedings of the Combustion Institute. – 2002. – Vol. 29. – P. 2351–2357.
6. *Kern R.D., Xie K., Chen H., Kiefer J.H.* High temperature pyrolysis of acetylene and diacetylene behind reflected shock waves // Proceedings of the Combustion Institute. – 1991. – Vol. 23. – P. 69–75.
7. *Iulii S. De, Migliorini F., Cignoli F., Zizak G.* Peak soot temperature in laser-induced incandescence measurements // Applied Physics B: Lasers and Optics. – 2006. – Vol. 83. – P. 397-402.

Основные публикации

1. *Eremin A., Gurentsov E., Popova E., Priemchenko K.* Size dependence of refractive index function of small particles // Applied Physics B Lasers and Optics. - 2011. - Vol. 104. – I. 2. - P. 285-295.
2. *Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E.* Experimental study of molecular hydrogen influence on carbon particle growth in acetylene pyrolysis behind shock wave // Combustion and Flame. – 2012. – Vol. 159. – P. 3607-3615.
3. *Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E., Priemchenko K.* Experimental study of carbon and iron nanoparticle vaporisation under pulse laser heating // Applied Physics B Laser and Optics. – 2013. – Vol. 112. – I. 3. – P. 421-432.
4. *Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Михеева Е.Ю., Приемченко К.Ю.* Применение метода лазерно-индуцированной инкаандесценции для анализа оптических свойств растущих наночастиц // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2012. - Том №13. www.chemphys.edu.ru/pdf/2012-09-12-001.pdf
5. *Gurentsov E.V., Mikheyeva E.Yu.* Laser-induced evaporation of carbon nanoparticles observed by laser light extinction and laser-induced incandescence // Nonequilibrium Processes in Plasma, Combustion and Atmosphere Phenomena. Edited by A.M. Starik and S.M. Frolov. Moscow: TORUS PRESS Ltd. – 2012. - P.419-425.
6. *Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Михеева Е.Ю.* Экспериментальное исследование неизотермических эффектов в процессе сажеобразования при пиролизе бензола и ацетилена за ударными волнами // Горение и взрыв. Под общей редакцией д.ф.-м.н. С.М. Фролова. Москва, Торус пресс. - 2013, С. 145-151.
7. *Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E.* Temperature effects in shock tube pyrolysis of benzene-alcohol mixtures // 6th European Combustion Meeting. June 25-28, Lund, Sweden. - P1-50.

Михеева (Попова) Екатерина Юрьевна

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ
И ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ
ПРИ УДАРНО ВОЛНОВОМ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВДОРОДОВ

Автореферат

Подписано в печать 5.11.2013		Формат 60x84/16
Печать офсетная	Уч.-изд.л. 1,00	Усл.-печ.л. 0,93
Тираж 100 экз.	Заказ N 236	Бесплатно

ОИВТ РАН. 125412, Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2