

ДИНАМИКА ПИРОЛИЗА АЦЕТИЛЕНА И ПРОПАНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ЗА ФРОНТОМ ОТРАЖЕННОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ.**М.В. Дорошко, О.Г. Пенязьков***Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси*

Образование большого количества углеродных материалов: сажи, нанотрубок, фуллеренов и других структур – сопровождается процессы окисления и пиролиза углеводородов и является их побочным результатом. При этом не исключено, что в определенных термодинамических условиях при разложении исходного топлива будет наблюдаться преимущественный выход материалов определенного типа, например сажи. Данные материалы по мере прохождения химической реакции постепенно образуются во всем объеме, где находятся реагирующие компоненты в газовой фазе, и представляют собой взвеси частиц, при исследовании которых целесообразно применение оптических методов, представленных в обзорах [1, 2].

В настоящее время для получения и исследования конденсированных углеродных частиц применяются разнообразные экспериментальные установки, такие как проточные реакторы, горелки, двигатели внутреннего сгорания или моделирующие их устройства. С точки зрения систематического исследования пиролиза и окисления углеводородов определенным преимуществом обладают ударные трубы [3, 4]. Однако до сих пор механизм образования углеродных частиц при высокой температуре, а также способы получения частиц определенной структуры ясны не полностью и требуют дополнительного изучения [5–8]. Для внесения большей ясности в данный вопрос авторами в настоящей работе ставилась цель получить экспериментальные данные о кинетике образования конденсированных сажевых частиц, возникающих при пиролизе простейших углеводородов за фронтом отраженной ударной волны при температурах, превышающих 1700 К.

Эксперименты по пиролизу ацетилен и пропана проводились на бездиафрагменной ударной трубе сечением 50×50 мм и общей длиной 4,8 м, подробно описанной в работе [9]. Расстояние между плоскостью измерения и торцом ударной трубы составляло 40 мм. Измерение скорости ударной волны осуществлялось известным методом [3, 4], основанным на измерении времен прихода фронта падающей ударной волны на пьезоэлектрические датчики давления. В качестве исследуемых газообразных веществ использовались смеси 2% C₂H₂ + 98% Ar и 4% C₃H₈ + 96% Ar. Сильное разбавление изучаемых углеводородов инертным газом было продиктовано, во-первых, условием оптической прозрачности получающейся взвеси сажевых частиц, а во-вторых, требованием максимально уменьшить избыточное энерговыделение, возникающее в процессе конденсации углерода и влияющее на температуру среды.

В экспериментах по пиролизу ацетилен-аргоновой смеси плотность газа за отраженной ударной волной поддерживалась постоянной (1,56±0,03) кг/м³, что обеспечивало условия для получения только температурных зависимостей времени индукции образования и выхода углерода. Выбор данного значения плотности позволял провести измерения в диапазоне температур (1700–3800 К) при умеренном изменении давления от 5 до 12 атм за отраженной ударной волной. Для смеси пропана соответствующие значения плотности, интервала температур и давлений составили (1,49±0,06) кг/м³, 2100–3400 К и 6–10 атм соответственно.

Свечение среды за фронтом отраженной ударной волны фиксировалось при помощи фотоумножителей и интерференционных фильтров на длинах волн, соответствующим излучениям промежуточных радикалов C₂ ($\lambda = 517$ нм, $\Delta\lambda = 5$ нм) и CH ($\lambda = 430,8$ нм, $\Delta\lambda =$

2,5 нм). Для измерения ослабления интенсивности излучения He-Ne лазера в процессе эксперимента применялся кремниевый фотодиод с набором узкополосных интерференционных фильтров ($\lambda_1 = 632,2$ нм, $\lambda_2 = 632,8$ нм, $\Delta\lambda_2 = 2,6$ нм) и оптических стёкол КС-10, КС-13. Ослабление излучения происходило по причине конденсации углеродных частиц в среде за фронтом отраженной ударной волны, и его величина использовалась при вычислении концентрации образовавшейся сажи C_{soot} по закону Ламберта-Бера. Применение нескольких светофильтров в измерениях приводило к значительному ослаблению влияния паразитного спектра, обусловленного сильным собственным свечением реагирующей смеси при высоких температурах. Необходимо отметить, что одним из преимуществ использованной оптической схемы была возможность регистрации как свечения, так и ослабления из одного и того же исследуемого объема среды.

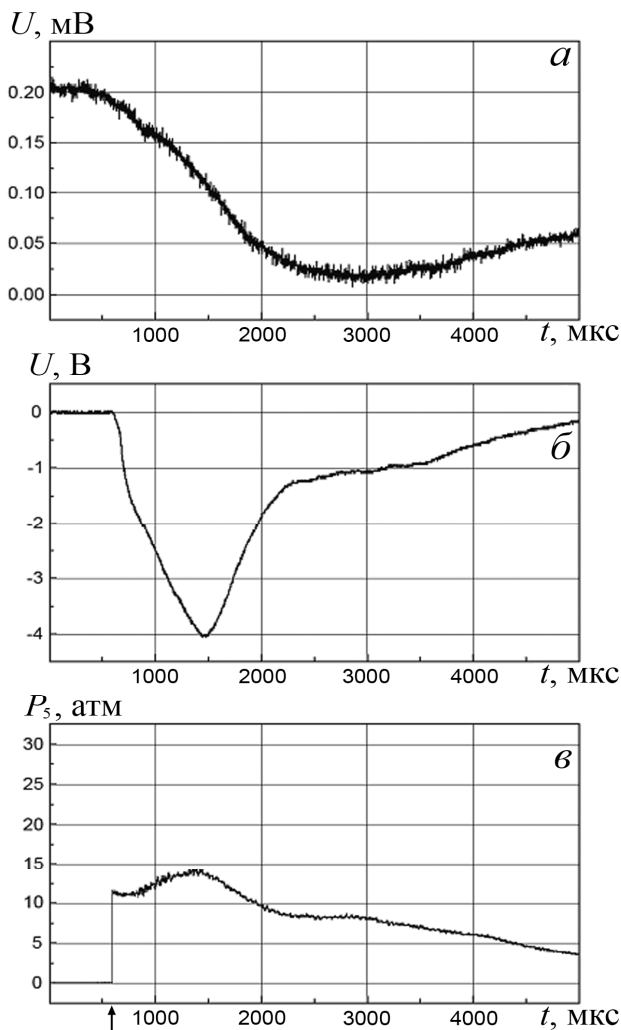


Рис. 1. Характерные осциллограммы при пиролизе смеси C_2H_2/Ar (2:98) за отраженной ударной волной: а) ослабление лазерного излучения, $\lambda = 632,8$ нм; б) собственное свечение среды, $\lambda = 517$ нм; в) давление за отраженной ударной волной. Условия эксперимента: $M = 3,968$; $T_5 = 3346$ К; $P_5 = 10,377$ атм; $\rho_5 = 1,499$ кг/м³

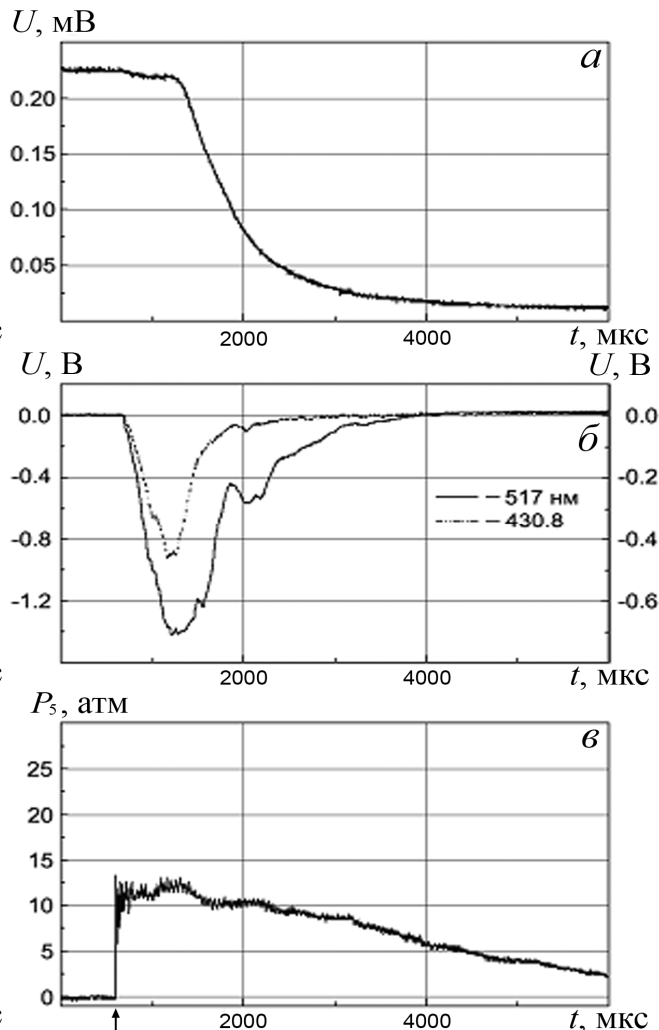


Рис. 2. Характерные осциллограммы при пиролизе смеси C_3H_8/Ar (4:96) за отраженной ударной волной: а) ослабление лазерного излучения, $\lambda = 632,8$ нм; б) излучение среды на длинах волн $\lambda_1 = 517$ нм, $\lambda_2 = 430,8$ нм; в) давление за отраженной ударной волной. Условия эксперимента: $M = 4,615$; $T_5 = 3399$ К; $P_5 = 9,433$ атм; $\rho_5 = 1,356$ кг/м³

На рис. 1 и 2 приведены типичные осциллограммы сигналов, регистрируемых в процессе пиролиза смесей C_2H_2/Ar (2:98) и C_3H_8/Ar (4:96): ослабления лазерного излучения, свечения промежуточного радикала (C_2 , CN) и давления, измеряемого торцевым датчиком.

Изменение сигнала ослабления при пиролизе (рис. 1, *a* и 2, *a*) происходит в течение временного промежутка (3–4 мс), который существенно превышает время существования квазистационарных условий за фронтом отраженной ударной волны (1–2 мс). Максимальное значение сигнала свечения (рис. 1, *b* и 2, *b*) достигается ближе к началу процесса и происходит существенно раньше, чем сигнал ослабления выходит на постоянный уровень.

Зависимость времен индукции конденсации углерода τ от температуры за фронтом отраженной ударной волны, измеренных по сигналам свечения радикалов C_2 , CN и ослабления лазерного излучения, представлены на рис. 3 и 4. Видно, что в диапазоне температур 1800–2000 К (для C_2H_2/Ar) и 2200–2500 К (для C_3H_8/Ar) времена индукции, измеренные разными методами, примерно равны, а с увеличением температуры до 3000 К они различаются на порядок и более. Поведение времени индукции с температурой достаточно хорошо аппроксимируется выражением $-\ln(\tau) \sim -E_{ind} / RT$ независимо от метода определения величины τ и вида исследуемой смеси. Наблюдается совпадение полученных данных с результатами работы [10] (рис. 3), в которой также рассматривался пиролиз ацетилена.

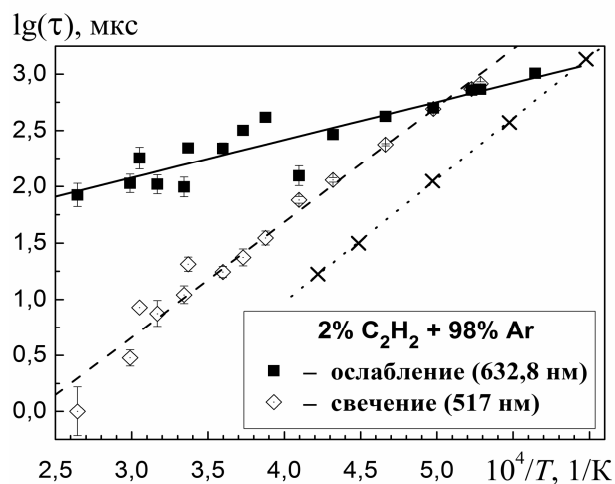


Рис. 3. Зависимость времени индукции τ от температуры за фронтом отраженной ударной волны при пиролизе смеси C_2H_2/Ar (2:98): \times – результаты работы [10]. Линии – наилучшие приближения.

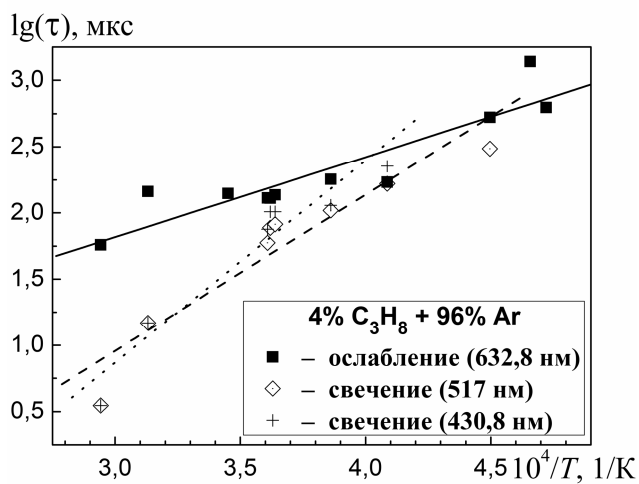
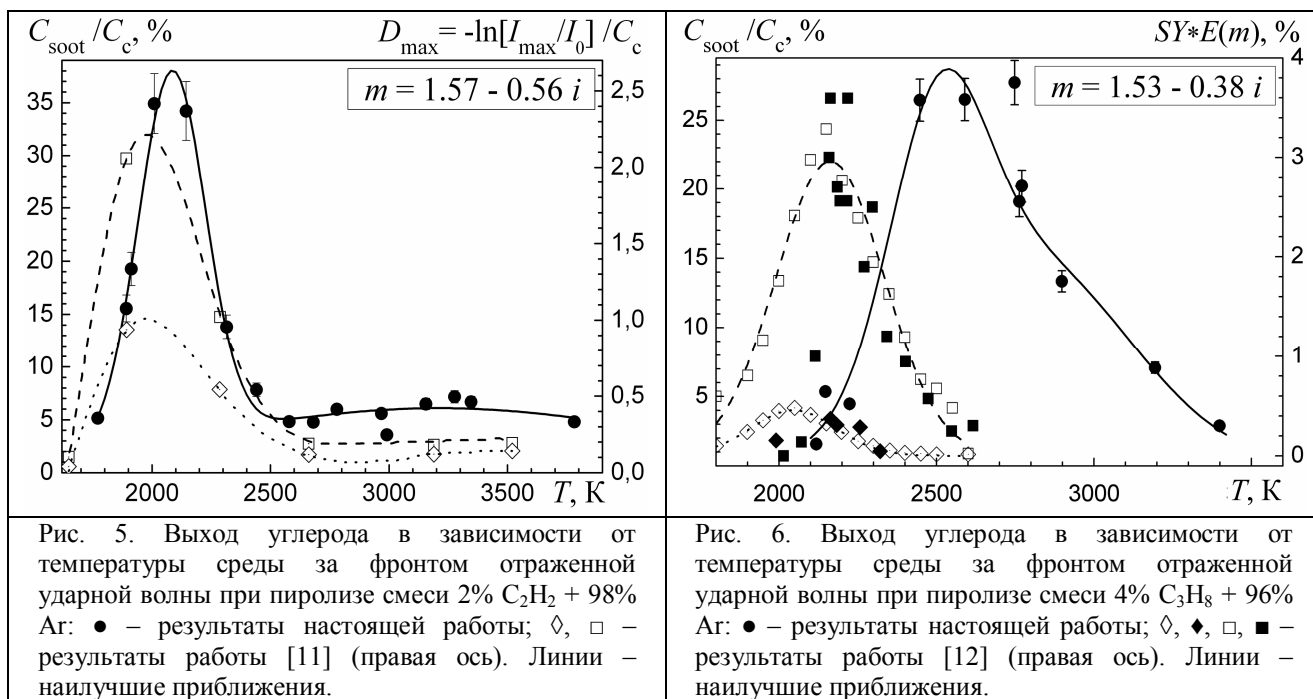


Рис. 4. Зависимость времени индукции τ от температуры за фронтом отраженной ударной волны при пиролизе смеси C_3H_8/Ar (4:96). Линии – наилучшие приближения.

На рис. 5 показана температурная зависимость количества образовавшейся сажи при пиролизе смеси C_2H_2/Ar (2:98). Она имеет ярко выраженную «колоколообразную» форму с максимумом в диапазоне температур 2050–2150 К и характеризуется крутым подъемом и резким спадом после 2100 К. Из приведенного на рис. 5 графика оптической плотности для ацетилена, взятого из работы [11], видно небольшое различие в положении максимумов кривых, составляющее около 50–100 К.

Выход углерода при пиролизе пропана показан на рис. 6. По сравнению со смесью C_2H_2/Ar кривая выхода расположена в области более высоких температур (2300–2750 К) и профиль колокола существенно уширен по температуре. Сопоставляя полученные результаты с данными по пиролизу, полученными в работе [12] и показанными на рис. 5, видно, что максимум выхода сажи достигается при 2500–2600 К, т.е. смещен в сторону высоких температур на 300–400 К. В заключение работы следует отметить, что при количественных расчетах величины выхода наибольшую погрешность вносит показатель преломления сажи, значения которого существенно отличаются у разных авторов вследствие его сильной зависимости от вещества, длины волны излучения и методики определения.



Литература

1. Charalampopoulos T.T. Morphology and dynamics of agglomerated particulates in combustion systems using light scattering techniques // Prog. Energy Combust. Sci. 1992. Vol. 18, iss. 1. Pp. 13–45.
2. Zhao H., Ladommatos N. Optical diagnostics for soot and temperature measurement in diesel engines // Prog. Energy Combust. Sci. 1998. Vol. 24, iss. 3. Pp. 221–255.
3. Солоухин Р.И. Ударные волны и детонация в газах. М.: Физматгиз, 1963.
4. Гейдон А., Герл И. Ударная труба в химической физике высоких температур. М.: Мир, 1966.
5. Haynes B.S., Wagner H.Gg. Soot formation // Prog. Energy Combust. Sci. 1981. Vol. 7, iss. 4, Pp. 229–273.
6. Glassman I. Soot formation in combustion processes // Sympos. (Intern.) on Combust. 1988. Vol. 22, iss. 1. Pp. 295–311.
7. Soot formation in combustion / Ed. H. Bockhorn. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1994.
8. Kennedy Ian M. Models of soot formation and oxidation // Prog. Energy Combust. Sci. 1997. Vol. 23, iss. 2. Pp. 95–132.
9. Дорошко М.В., Пенязьков О.Г., Раготнер К.А. Пиролиз ацетилена: исследование кинетики образования, выхода и структуры углеродных материалов // Тепло- и массоперенос – 2005. Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2011. С. 262–268.
10. Böhm H., Jander H., Tanke D. PAH growth and soot formation in the pyrolysis of acetylene and benzene at high temperatures and pressures: Modeling and experiment // Sympos. (Intern.) on Combust. 1998. Pp. 1605–1612.
11. Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.Gg., Borchers Ch. Spectral and structural properties of carbon nanoparticle forming in C₃O₂ and C₂H₂ pyrolysis behind shock waves // Proc. Combust. Inst. 2002. Vol. 29, iss. 2. Pp. 2351–2357.
12. Agafonov G.L., Smirnov V.N., Vlasov P.A. A Shock-Tube and Modeling Study of Soot Formation During Pyrolysis of Propane, Propane/Toluene and Rich Propane/Oxygen Mixtures // Combust. Sci. Techn. 2010. Vol. 182, iss. 11. Pp. 1645–1671.