

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЕРВИЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ САЖИ ПО ДАНЫМ ПИРОМЕТРИЧЕСКИХ, ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Е. А. Баранышин, О. Г. Пенязьков, С. П. Фисенко

*Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Беларусь*

Введение

К настоящему времени накоплено огромное количество экспериментальных данных по сажеобразованию в пламенах (диффузных и предварительно перемешанных), реакторах, двигателях и ударных трубах [1]. Однако до сих пор отсутствует самосогласованное теоретическое описание всех этапов процесса сажеобразования. Главным образом, это связано со сложностью объекта исследования. Размеры первичных наночастиц углерода составляют десятки нанометров, а время роста до этого размера менее миллисекунды.

Большой интерес вызывает наблюдаемое в определенных условиях значительное отличие температуры растущих углеродных наночастиц от температуры окружающей их среды [2], поскольку данный параметр может оказывать существенное влияние на кинетику процесса сажеобразования.

В данной работе представлены результаты восстановления основных параметров облака первичных наночастиц сажи на основании наших экспериментальных данных по пиролизу этилена в ударной трубе [2, 3] и физико-математической модели неизотермического роста углеродных частиц в газовой фазе [3, 4]. Экспериментально зарегистрировать начальную динамику изменения параметров облака углеродных наночастиц в настоящее время невозможно. Частично результаты были опубликованы в [5].

Определение параметров частиц

В работе [2] представлены результаты экспериментального исследования процесса сажеобразования при пиролизе этилена, разбавленного аргоном, в ударной трубе при температуре 2000 – 3500 К. Наибольший интерес в данной работе вызывает зафиксированное фотоэмиссионным методом поведение температуры частиц углеродной сажи. В процессе роста температура частиц значительно превышает начальную температуру газовой среды (разница температур до 900 К), а затем со скоростью $\sim 10^6$ К/с снижается до квазистационарного значения, которое ниже начальной температуры газа (до 550 К).

Для объяснения этого явления нами была предложена физико-математическая модель неизотермического роста углеродных частиц в свободномолекулярном приближении [4], в которой предполагалось, что рост частиц происходит в результате конденсации атомов углерода из смеси пересыщенный углеродный пар - газ носитель (аргон), образующейся в результате нагрева ударной волной исходной смеси. Согласно модели температура частиц изменялась за счет выделения и поглощения скрытой теплоты фазового перехода углерода, взаимодействия посредством столкновений с газом носителем и радиационным теплообменом со стенками камеры. Данная физико-математическая модель была

использованная нами в совокупности с экспериментальными результатами работы [2] для определения параметров облака первичных наночастиц сажи.

Методика определения параметров наночастиц углерода заключается в следующем. В математической модели, которая представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, есть два варьируемых параметра. Один из них – числовая плотность атомов углерода (n_c), которая определяет степень пересыщения углеродного пара (S) при данной температуре. Второй параметр – числовая плотность первичных наночастиц углерода (N_c , центров конденсации атомов углерода из газовой фазы). Эти параметры подбирались таким образом, чтобы удовлетворить имеющимся экспериментальным данным. Во-первых, числовая плотность атомов углерода в смеси, которая не измеряется в настоящее время, подбиралась так, чтобы максимальная расчетная температура наночастиц равнялась максимальному значению температуры, зарегистрированному экспериментально (рисунок 1). Последующим варьированием другого неизмеряемого параметра – начальной числовой плотности первичных частиц углерода, которая в нашей модели является постоянным параметром, мы добились в расчетах близких значений расчетного и экспериментально установленного конечного размера наночастиц (рисунок 2). При расчетах в качестве параметров газовой фазы использовались экспериментальные значения температуры и давления газовой смеси за отраженной ударной волной [2]. Начальный радиус частицы углерода принимался равным одному нанометру, а его начальная температура – равной температуре газовой среды. Моделирование проводилось для временного интервала 1 мс, поскольку это характерное время роста наночастиц в наших экспериментах на ударных трубах.

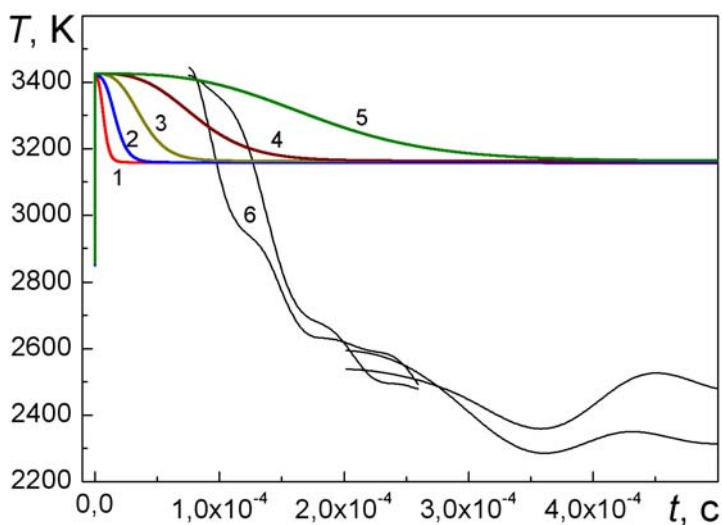


Рис. 1. Температура углеродных наночастиц: вычисленная при N_c : 1 – 10^{18} м^{-3} , 2 – 10^{17} , 3 – 10^{16} , 4 – 10^{15} , 5 – 10^{14} ; 6 – экспериментально измеренная ($T_{\text{ги}} = 2850 - 2880 \text{ К}$, [2])

На рисунках 1 и 2 показаны вычисленные при различных значениях параметра N_c температура и радиус наночастицы в процессе ее роста. Видно, что с момента начала роста температура частицы быстро увеличивается до максимального значения, которое существенно превосходит начальную температуру газа. Затем за время порядка 10^{-4} с снижается и выходит на стационарное значение. При этом температура газовой среды за это время увеличивается в результате теплообмена с нагретыми в процессе роста наночастицами и также выходит на стационарное значение, равное температуре частиц.

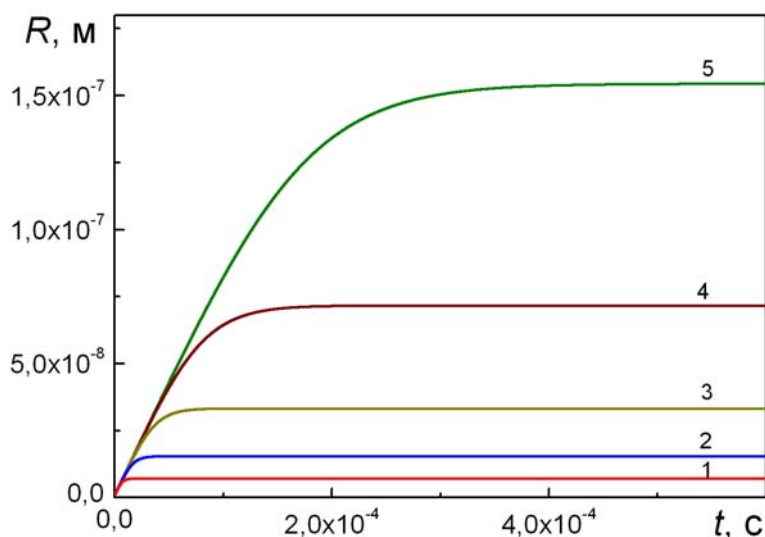


Рис. 2. Радиус углеродных наночастиц, вычисленный при N_c : 1 – 10^{18} м^{-3} , 2 – 10^{17} , 3 – 10^{16} , 4 – 10^{15} , 5 – 10^{14}

Как видно из данных на рисунке 2, радиус частиц первые несколько десятков микросекунд увеличивается практически линейно, а затем по мере снижения степени пересыщения углеродного пара скорость его роста уменьшается и ко времени $\sim 10^{-4}$ с выходит на стационарное значение.

В ходе выполненных вычислений удалось установить, что с логарифмической точностью начальная числовая плотность первичных наночастиц углерода во всех экспериментах составляла $\sim 10^{17} \text{ м}^{-3}$. Такое значения параметра N_c позволило нам получить в расчетах схожую с экспериментом динамику падения температуры наночастиц сажи на начальном этапе ее регистрации. Нужно отметить, что остывание частиц начиналось раньше, чем в эксперименте. Кроме того при таких значениях параметра N_c расчетный радиус углеродных наночастиц хорошо коррелирует с данными по анализу углеродной сажи, полученными на электронном микроскопе в работе [2], где средний радиус первичных наночастиц в различных экспериментах составлял $\sim 15 - 25 \text{ нм}$. Результаты расчета конечного радиуса и времени роста частиц представлены в таблице. Видно, что размеры частиц совпадают с экспериментально зарегистрированными, а время роста, которое не превышает 30 мкс, хорошо соответствует времени протекания процесса.

Таблица

Результаты оценки параметров углеродных частиц и углеродного пара

T_{gi} , К	S_1	S_{2max}	$n_{c1} \cdot 10^{-23}$, м^{-3}	$n_{c2} \cdot 10^{-23}$, м^{-3}	R_1 , нм	R_2 , нм	t_1 , мкс	t_2 , мкс
2410	$1,158 \cdot 10^6$	$4.226 \cdot 10^6$	1.6	5.8	25	24	15	15
2620	$1,038 \cdot 10^5$	$2.775 \cdot 10^5$	2.3	6.2	18	24	25	16
2850	$5,075 \cdot 10^3$	$2.221 \cdot 10^4$	1.4	5.9	15	23	30	18
3100	$1,204 \cdot 10^3$	$2.072 \cdot 10^3$	3.6	6.2	20	22	21	17
3190	$3,61 \cdot 10^2$	$9.87 \cdot 10^2$	2.3	6.2	17	23	30	25
3200	$2,42 \cdot 10^2$	$8.78 \cdot 10^2$	1.7	6.0	16	22	28	20
3270	$1,64 \cdot 10^2$	$5.34 \cdot 10^2$	1.9	6.1	16	22	29	23
3330	$1,16 \cdot 10^2$	$3.45 \cdot 10^2$	2.1	6.3	16	21	27	23
3460	67	$1.35 \cdot 10^2$	3.1	6.4	18	21	32	22

При математическом моделировании нам удалось воспроизвести динамику разогрева частиц и их охлаждения. Однако экспериментальная квазистационарная температура частиц углерода на несколько сот градусов ниже и, как отмечалось выше, в расчетах остывание частиц начинается раньше. На наш взгляд, это связано с тем, что мы не учитываем физико-химические преобразования, происходящие в смеси, важный процесс коагуляции наночастиц в процессе их роста и связанное с этим увеличение роли радиационного охлаждения наночастиц [3, 4].

Интересно отметить, что полученные нами значения пересыщения пара углерода S близки (одного порядка) к ее максимальной величине, оцениваемой в предположении о первой стадии распада молекулы этилена на стабильную молекулу метана и атом углерода по формуле $S_{\max} = 0.5P_{C_2H_4}/P_S(T_{gi})$ (таблица). Поэтому далее нами было выполнено повторное моделирование процесса роста частиц углерода для начальной числовой плотности первичных наночастиц углерода $N_c = 10^{17} \text{ м}^{-3}$ и максимально возможной в данных экспериментальных условиях степени пересыщения углеродного пара. Результаты расчета показаны на рисунке 3. Видно, что в этом случае на начальном этапе роста температура углеродных наночастиц становится еще больше начальной температуры газовой смеси, а динамика падения температуры сохраняется, но величина стационарного значения также возрастает. При этом скорость роста частиц незначительно увеличивается, что приводит к увеличению их конечного радиуса на 1 – 6 нм и уменьшению времени роста до него на ~ 5 мкс (таблица). Теперь если мысленно продлить экспериментально зарегистрированную кривую температуры частиц (рисунок 3), то она хорошо соотнесется с кривой температуры, рассчитанной при максимальной степени пересыщения углеродного пара, до ее выхода на стационарное значение.

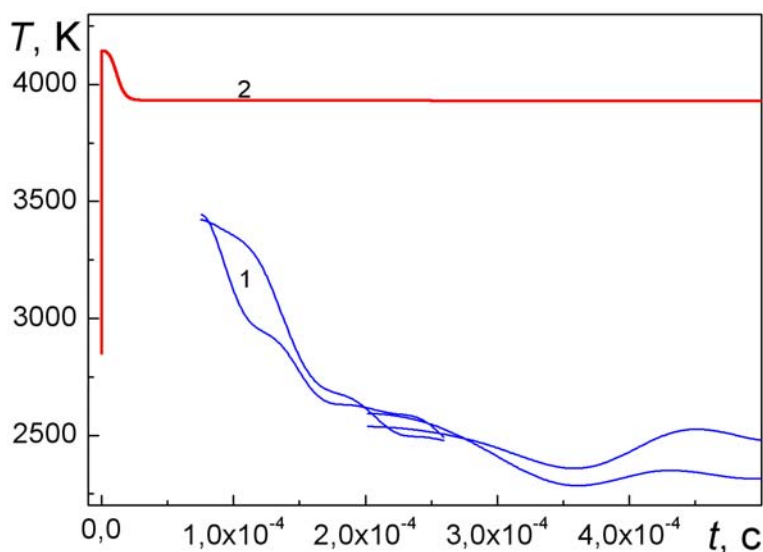


Рис. 3. Температура углеродных наночастиц: 1 – экспериментально измеренная ($T_{gi} = 2850 - 2880 \text{ K}$, [2]) и 2 – вычисленная при $N_c = 10^{17} \text{ м}^{-3}$ и максимально возможной степени пересыщения углеродного пара для данных условий ($2.2 \cdot 10^4$)

Заключение

Показано, что комплекс экспериментальных данных и математическая модель неизотермического роста облака углеродных наночастиц в газовой фазе позволяют восстановить с логарифмической точностью числовую плотность атомов углерода и числовую плотность наночастиц углерода. Экспериментально эти параметры на начальной стадии пиролиза не определяются.

Представляется важным расширить изложенный подход на анализ начальной стадии образования наночастиц углерода при пиролизе других углеводородных топлив.

Обозначения

n_c – числовая плотность атомов углерода, м^{-3} ; N_c – числовая плотность наночастиц углерода; P – давление, Па; R – радиус, м; S – степень пересыщения углеродного пара; T – температура, К; t – время роста, с. Индексы: C_2H_4 – этилен; i – начальный g – газ; max – максимальный; s – пересыщенный углеродный пар; 1 – вычисленный при $N_c = 10^{17}$; 2 – вычисленный при $N_c = 10^{17}$ и максимальной S .

Литература

1. Eremin A.V. Formation of carbon nanoparticles from the gas phase in shock wave pyrolysis processes // Prog. Energy Combust. Sci. 2012. Vol. 38, Iss. 1. P. 1 – 40.
2. Баранышин Е.А., Пенязьков О.Г., Каспаров К.Н., Белозерова Л.И. Измерение температуры сажевых частиц в ударной трубе фотоэмиссионным методом // Горение и взрыв (выпуск 3) под редакцией С.М. Фролова. Москва: Торус Пресс, 2010. С. 99 –104.
3. Baranyshyn Y.A., Fisenko S.P., Penyazkov O.G. Heat transfer and growth of primary black carbon particles in gas mixture // In “Carbon black: production, properties and uses”. Nova Science Publishers Inc. EDS. Ian J. Sanders and Thomas L. Peeten. 2011. Chapter 4. 18 p. ISBN: 978-1-61209-535-6.
4. Baranyshyn Y.A., Fisenko S.P., Penyazkov O.G. Heat transfer and growth of nano- and submicron particles of black carbon in nonequilibrium gas mixture. Experiment and simulation // Int.J. Heat Mass Transfer. 2010. Vol. 53. P. 5465 – 5471.
5. Баранышин Е.А. Решение обратной задачи для параметров первичных наночастиц углерода по данным электронной микроскопии // ИФЖ. 2010. Т. 83, № 3. С. 430–432.