

Слайд №2

Выброс сажи при неполном сгорании углеводородов является актуальной проблемой, одним из решений которой является применение химически активных добавок. Наиболее предпочтительным вариантом сгорания углерода с точки зрения экологии является его превращение в углекислый газ, но такой вариант возникает только при достаточном количестве кислорода во время реакции. При недостатке кислорода возникают угарный газ (CO) и сажа (C). Кроме того, имеющиеся в литературе модели, описывающие процесс сажеобразования при пиролизе и горении ацетилена, имеют существенные недостатки по сравнению с моделями сажеобразования из других углеводородов. Использование добавок позволяет выделить слабые места в используемых кинетических схемах.

Слайд №3

В рамках данного проекта была поставлена задача провести эксперименты по синтезу частиц сажи, определить влияние добавки метана на процесс сажеобразования. А также провести детальное кинетическое моделирование начальных процессов сажеобразования.

Слайд №4

Частицы сажи были синтезированы при пиролизе смесей 2% C₂H₂ + Ar без и с добавками 1% CH₄ и за отраженными ударными волнами. Экспериментальная установка представляет собой ударную трубу стандартной конструкции диафрагменного типа и оптические методы диагностики. Метод четырехканальной лазерно-индуцированной инкандесценции, был использован для измерения размеров частиц. Метод лазерной экстинкции был применен для измерения объемной доли конденсированной фазы.

Слайд №5

Теория метода лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ) базируется на законах сохранения энергии и массы в процессах нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения сферической наночастицы. Нагрев осуществляется при поглощении лазерного излучения. Частицы охлаждаются посредством кондуктивного теплообмена в свободномолекулярном режиме при столкновении с молекулами окружающего газа, сублимации и испарения и излучения. Изменение массы происходит за счёт сублимации. Уравнения решаются относительно температуры наночастиц, по которой рассчитывается суммарное интегральное излучение от ансамбля частиц. Размер варьируется до удовлетворительной аппроксимации экспериментальной кривой расчетной кривой.

Слайд №6

Метод лазерной экстинкции был применен для измерения объемной доли конденсированной фазы. На рисунке представлен типичный сигнал экстинкции. Поглощение начинается после прихода отраженной ударной волны. Количественно величину объемной доли конденсированной фазы рассчитывают по закону Ламберта-Бугера-Бэра из соотношений сигналов падающего и прошедшего лазерного излучения. Главной неоднозначность в этом выражении связана со значением $E(m)$ – функцией коэффициента преломления для наночастиц сажи. Поэтому результаты измерений лазерной экстинкции будут представлены в виде произведения объемной доли конденсированной фазы и $E(m)$.

ТЕПЕРЬ РЕЗУЛЬТАТЫ

Слайд №7

На рисунке представлены температурные зависимости размеров частиц, полученные при помощи метода ЛИИ на финальной стадии роста – 950 мкс после прохождения отраженной ударной волны. При добавлении метана максимум размера частиц смещается в сторону низких температур. Заметно повышение размеров частиц при добавке метана.

Слайд №8

На рисунке представлена температурная зависимость объемной доли конденсированной фазы частиц сажи на финальной стадии роста, измеренной с помощью метода лазерной экстинкции. При добавлении метана максимум объемной доли конденсированной фазы смещается в сторону низких температур. Заметно сильное повышение объемной доли конденсированной фазы при добавлении метана, в то время как в чистом метане при данных условиях выход сажи невелик.

Слайд №9-14

Для объяснения полученных экспериментальных данных было проведено кинетический газофазный расчет начального этапа процесса сажеобразования – до образования крупных полиароматических молекул – зародышей наночастиц сажи. Для расчета был использован механизм Френклаха и программа Chemkin. В качестве зародыша частиц сажи в используемой схеме считается продукт реакции рекомбинации молекул пирена.

Пирен в свою очередь образуется из бензола путем механизма НАСА (Hydrogen Abstraction Acetylene Addition) механизма. Таким образом, ключевым этапом процесса сажеобразования при пиролизе углеводородов является образование первого ароматического кольца.

При пиролизе ацетилена без добавки реализуется следующая цепочка реакций, ведущая к образованию первого ароматического кольца (сверху).

При пиролизе 2% C₂H₂ + 1% CH₄ появляется дополнительный канал образования бензола (снизу).

Таким образом, на основании проведенных экспериментов было установлено, что существенное увеличение выхода сажи при добавке метана к ацетилену связано с появлением дополнительного канала рекомбинации пропагил радикалов (C₃H₃), приводящего к образованию первого ароматического кольца.

На графике, полученном при помощи моделирования, видно повышение мольной доли пирена при добавлении метана, что объясняет повышенный выход сажи.

Слайд №15

В результате работы были получены температурные зависимости размеров частиц сажи, и объемной доли конденсированной фазы наночастиц. Проведен анализ кинетических путей образования зародышей наночастиц сажи при пиролизе ацетилена с добавкой метана. Обнаружено существенное увеличение выхода сажи при пиролизе ацетилена в присутствии радикалов C₃H₃ и C₂H₂ за счет включения нового канала образования первого ароматического кольца. Таким образом, радикал C₃H₃, присутствующий во множестве химически активных добавок, может играть существенную роль на начальных этапах сажеобразования.