

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени
М.В.ЛОМОНОСОВА»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ И ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**Влияние добавок метана на процесс
сажеобразования при пиролизе ацетилена за
ударными волнами**

Выполнил студент
204М группы:
Селяков Иван Николаевич

Научный руководитель:
профессор, д.ф.-м.н.
Уваров Александр Викторович

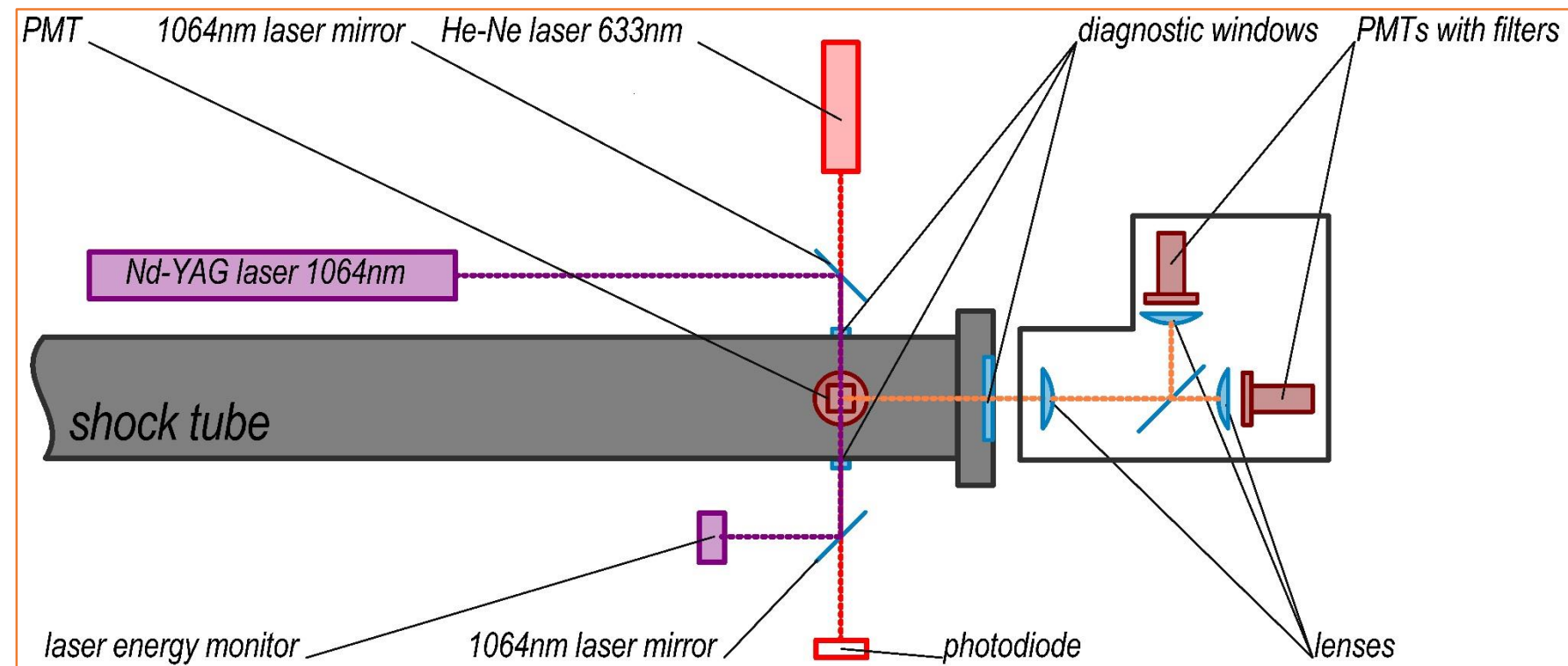
МОСКВА 2020

- Проблема выброса сажи и СО при неполном сгорании углеводородов
- Недостаток данных о процессе сажеобразования при пиролизе и горении ацетилена

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

- Проведение экспериментов на ударной трубе по синтезу частиц сажи при пиролизе ацетилена за ударными волнами с добавками метана
- Анализ влияния добавки на процесс сажеобразования
- Анализ причин обнаруженных эффектов, детальное рассмотрение кинетики сажеобразования на начальных этапах

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА



- **Источник нагрева частиц** - Nd-YAG лазер 1064 нм
 - Длительность лазерного импульса – 10 нс
 - Плотность энергии – 0,3-0,4 Дж/см²
 - Светофильтры: 488 нм, 610 нм, 770 нм, 450 нм

- **Синтез частиц** – пиролиз 2 %C₂H₂ + Ar с добавлением 1% CH₄ за ОУВ в ударной трубе

- Параметры за ОУВ: P₅=4-5 бар; T₅=1600-2300 К

- **Экстинкция:** He-Ne лазер 633 нм

МЕТОД ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ИНКАНДЕСЦЕНЦИИ

Уравнения баланса энергии и массы

$$\frac{dm_p}{dt} = -J_{\text{evap}}$$

$$\frac{d(m_p c_p T_p)}{dt} = Q_{\text{abs}} - Q_{\text{rad}} - Q_{\text{cond}} - Q_{\text{evap}}$$

ИЗМЕНЕНИЕ МАССЫ

- Сублимация

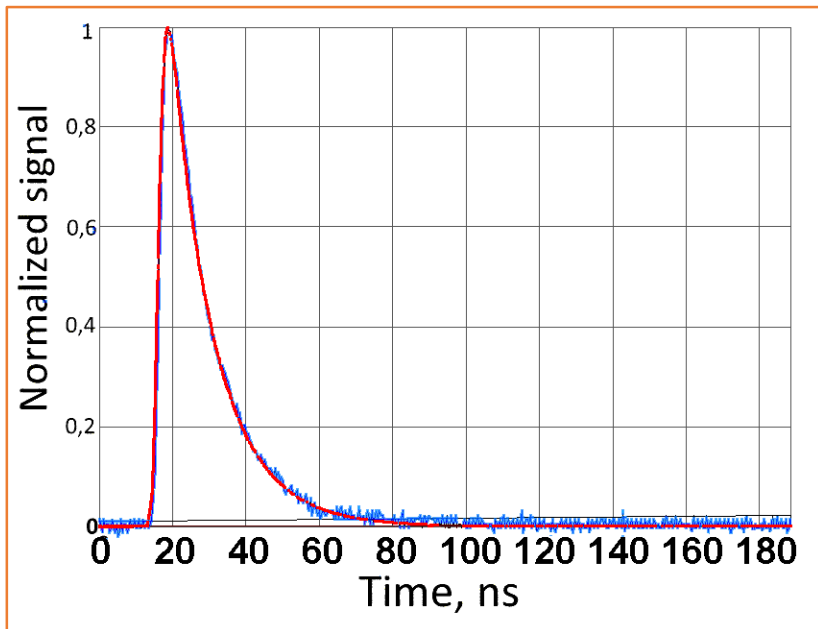
НАГРЕВ

- Лазерное излучение

ОХЛАЖДЕНИЕ

- Кондуктивный теплообмен
- Сублимация
- Излучение

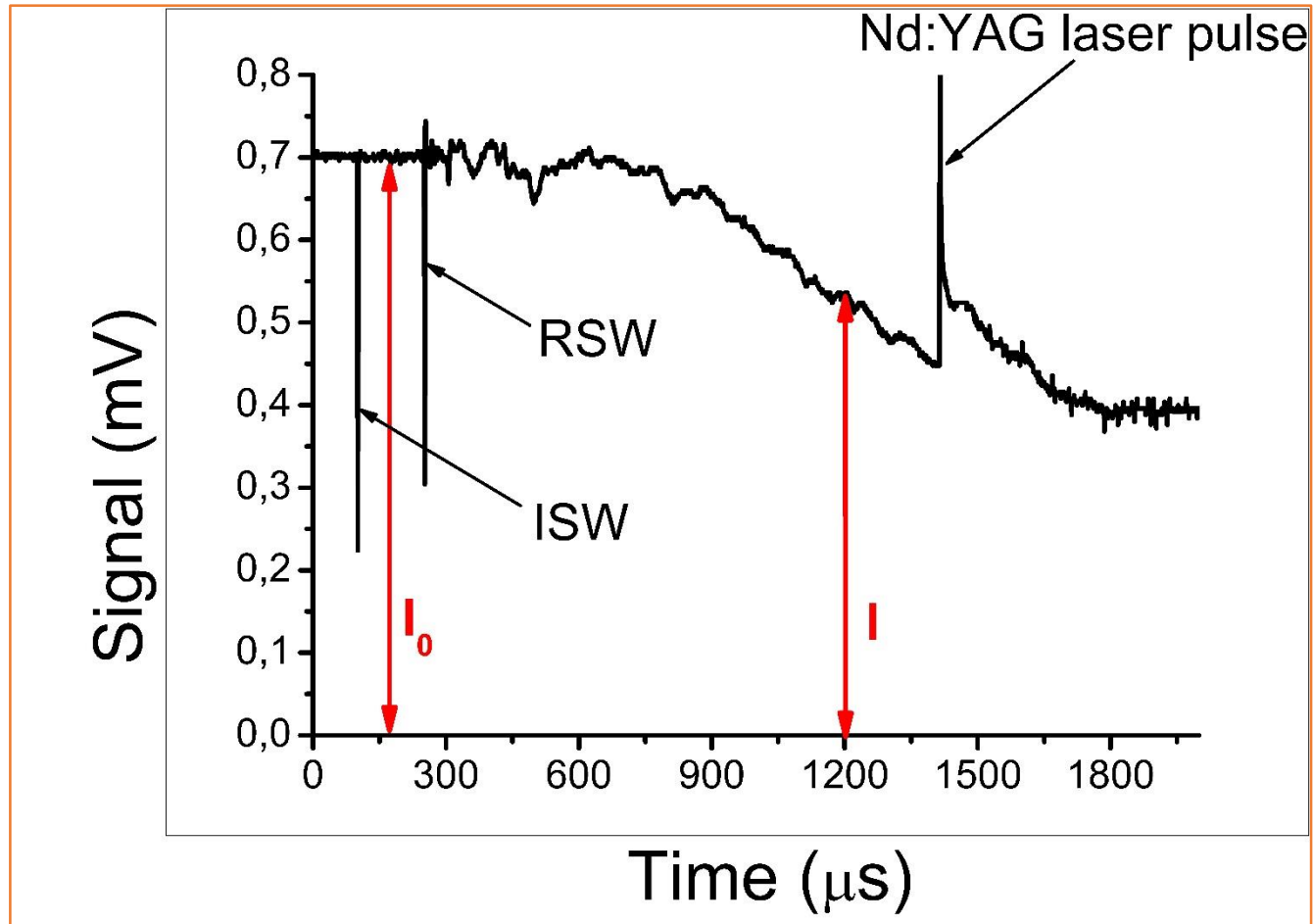
Аппроксимированный ЛИИ сигнал



Уравнения решаются относительно **температуры наночастиц**, по которой рассчитывается суммарное интегральное излучение от ансамбля частиц. Размер варьируется до удовлетворительной аппроксимации экспериментальной кривой расчетной кривой.

МЕТОД ЛАЗЕРНОЙ ЭКСТИНКЦИИ

Экспериментальный сигнал



ISW – падающая ударная волна

RSW – отраженная ударная волна

Объемная доля конденсированной фазы:

$$f_v = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)\lambda}{-6\pi E(m)l}$$

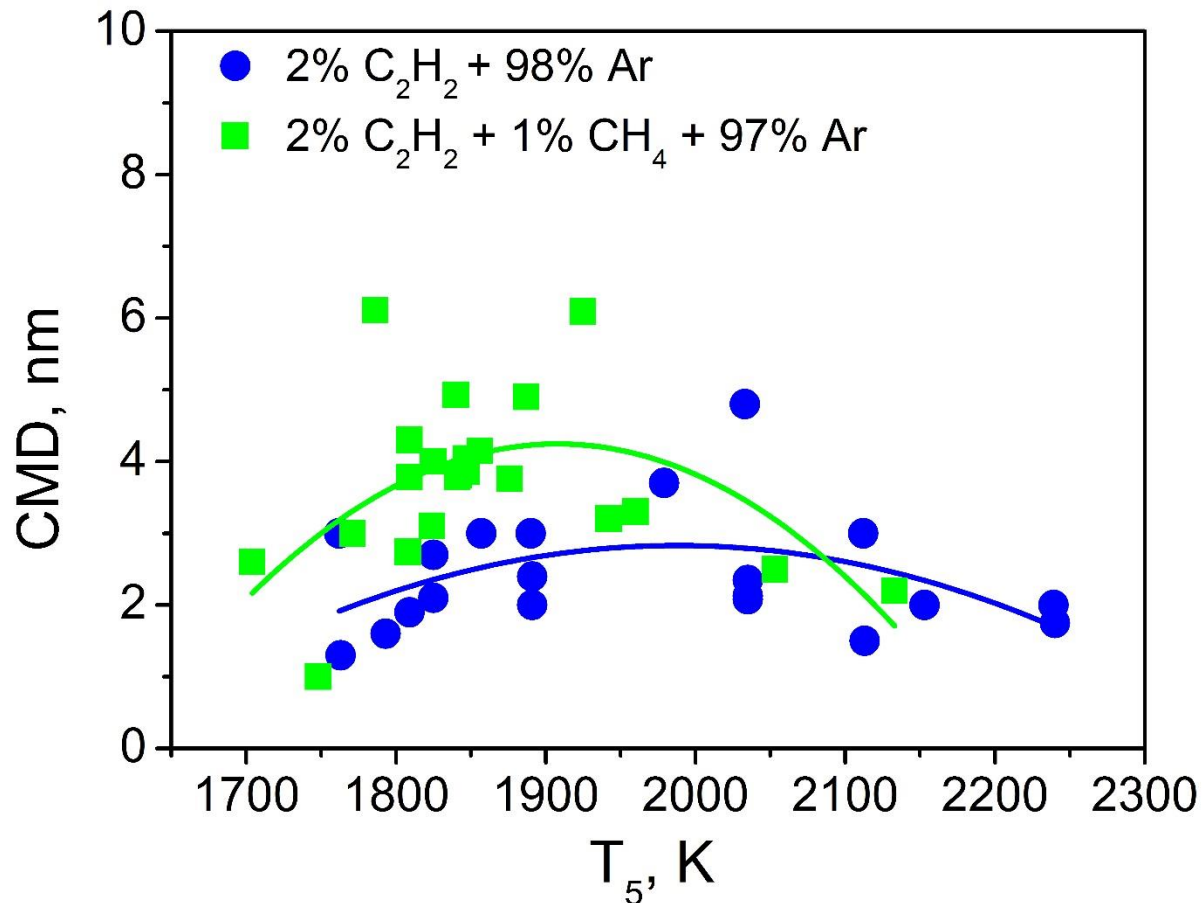
λ – длина волны лазерного излучения

l – длина оптического пути

$E(m)$ – функция, зависящая от коэффициента преломления света в среде $m = n + ik$ на данной длине волны

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ. ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ИНКАНДЕСЦЕНЦИЯ

Температурная зависимость размера углеродных частиц, измеренного при помощи ЛИИ (950нм после прохождения ОУВ)

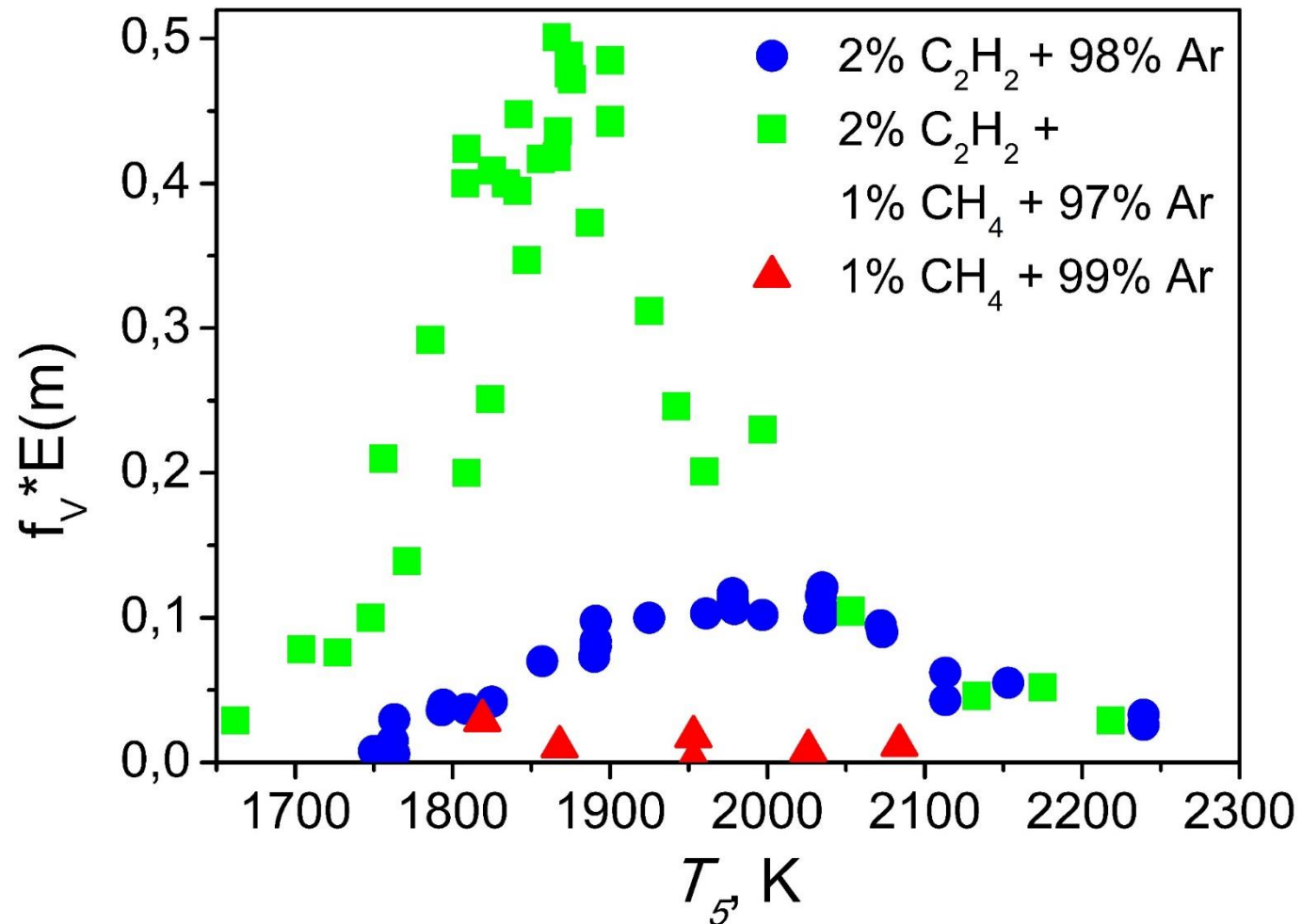


При добавлении метана максимальный размер частиц смещается в сторону низких температур. Заметно повышение размера частиц.

CMD – средний расчетный диаметр частиц
Точки - экспериментальные данные
Кривые - неллинейная аппроксимация

РЕЗУЛЬТАТЫ (ЛАЗЕРНАЯ ЭКСТИНКЦИЯ)

Температурная зависимость объемной доли конденсированной фазы углеродных частиц (950мкс после прохождения ОУВ)



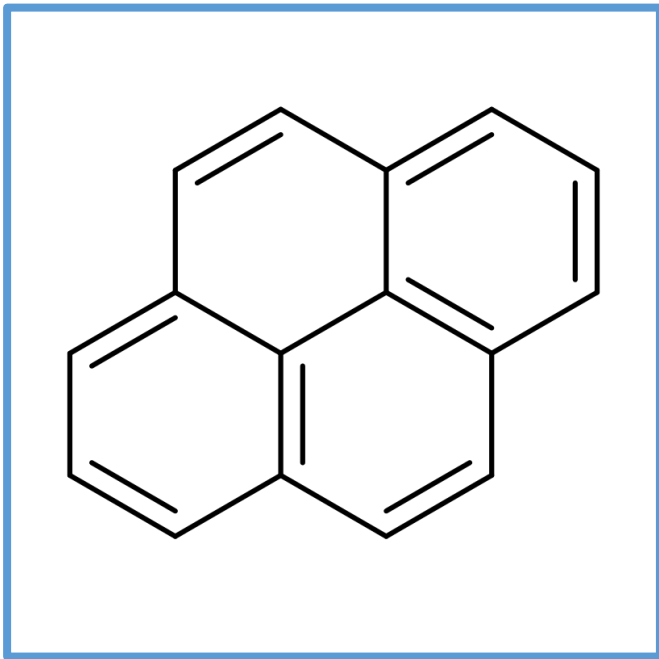
При добавлении метана максимум объемной доли конденсированной фазы частиц **смещается в сторону низких температур**. Заметно сильное повышение объемной доли конденсированной фазы при добавлении метана, в то время как в **чистом метане** при данных условиях **выход сажи невелик**.

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ САЖИ

- Модель Френклаха для сажеобразования

[Appel, Bockhorn, Frenklach., *Combust. Flame* p.121-136 (2000)]

- Пакет Chemkin для решения задач химической кинетики



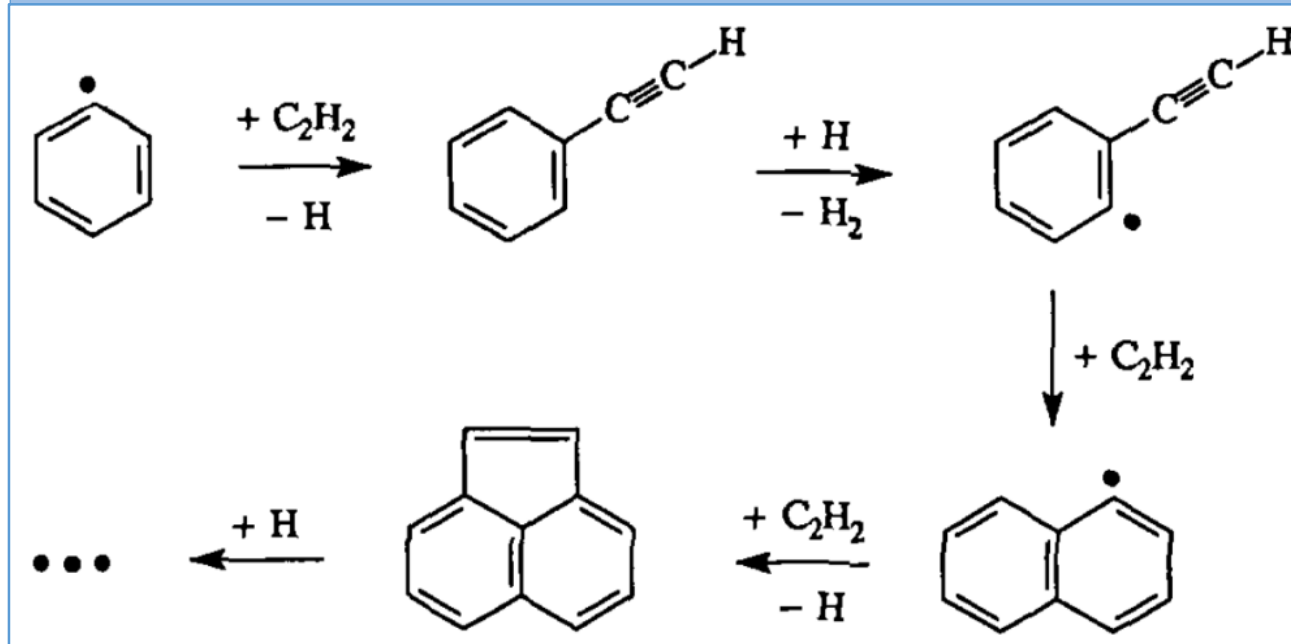
Молекула пирена $C_{16}H_{10}$

Зародыш сажевой частицы –
рекомбинированные
молекулы пирена

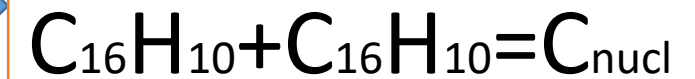


АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ САЖИ

Механизм НАСА (Hydrogen Abstraction Acetylene Addition)



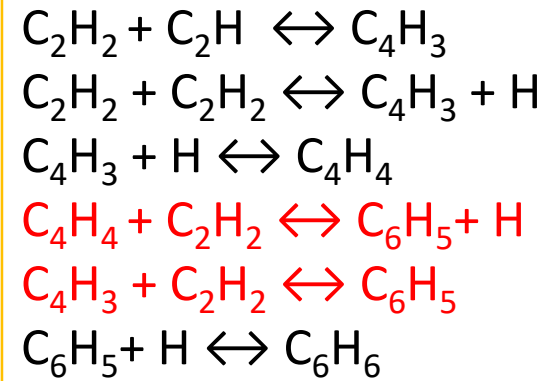
Soot precursor



Буквально “отрыв
водорода, присоединение
ацетилена”

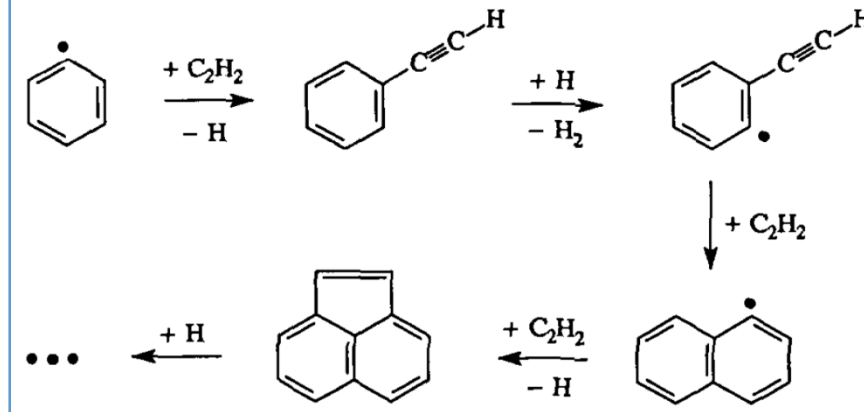
АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ САЖИ

2% C₂H₂+Ar

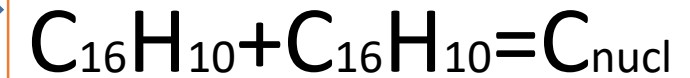


цепочка реакций при
пиролизе ацетилена
без добавки

Механизм НАСА (Hydrogen
Abstraction Acetylene Addition)



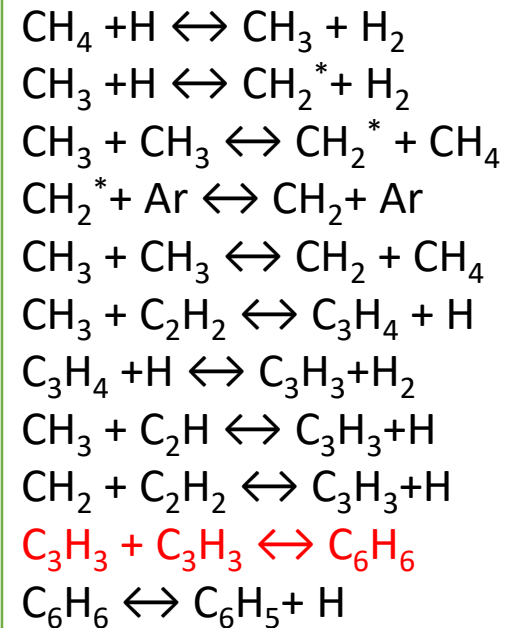
Зародыш сажи



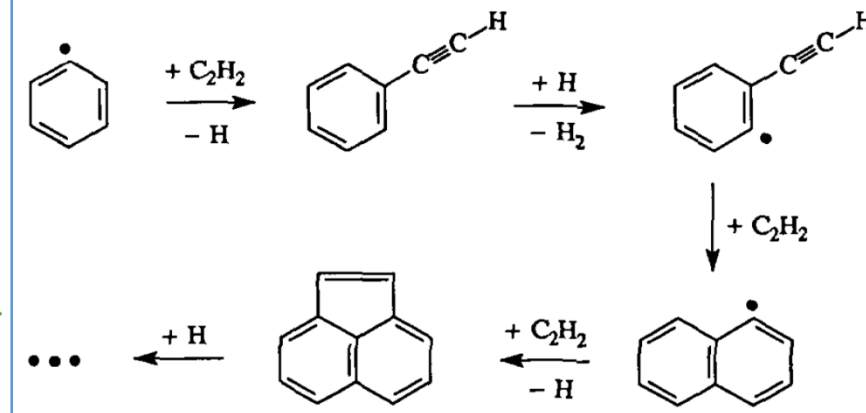
АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ САЖИ

цепочка реакций при
пиролизе ацетилена с
добавкой метана

2% C₂H₂+1% CH₄+Ar



Механизм НАСА (Hydrogen
Abstraction Acetylene Addition)

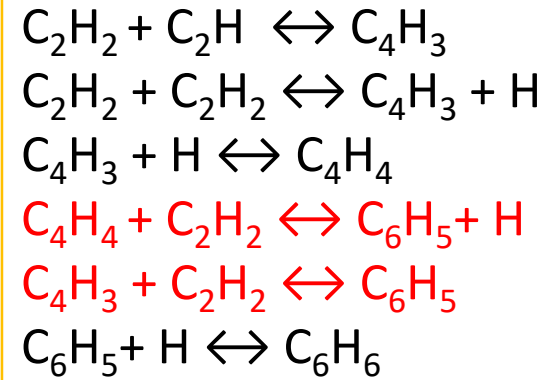


Зародыш сажи

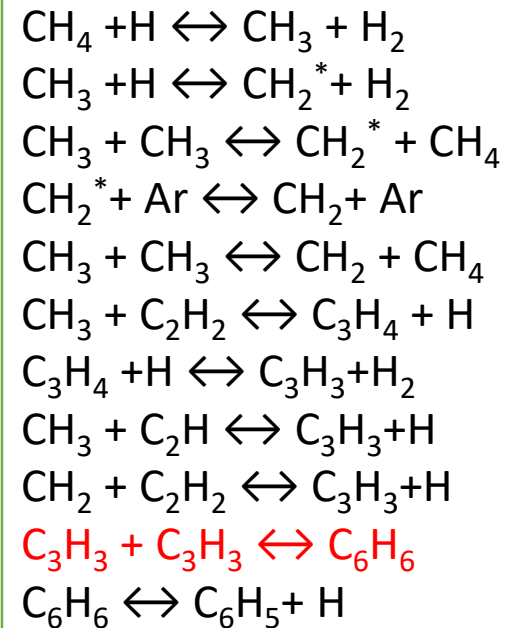


АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ САЖИ

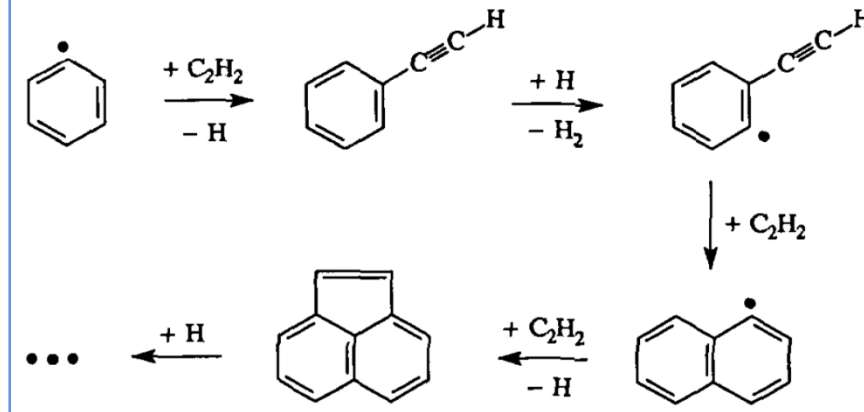
2% C₂H₂+Ar



2% C₂H₂+1% CH₄+Ar



Механизм НАСА (Hydrogen Abstraction Acetylene Addition)

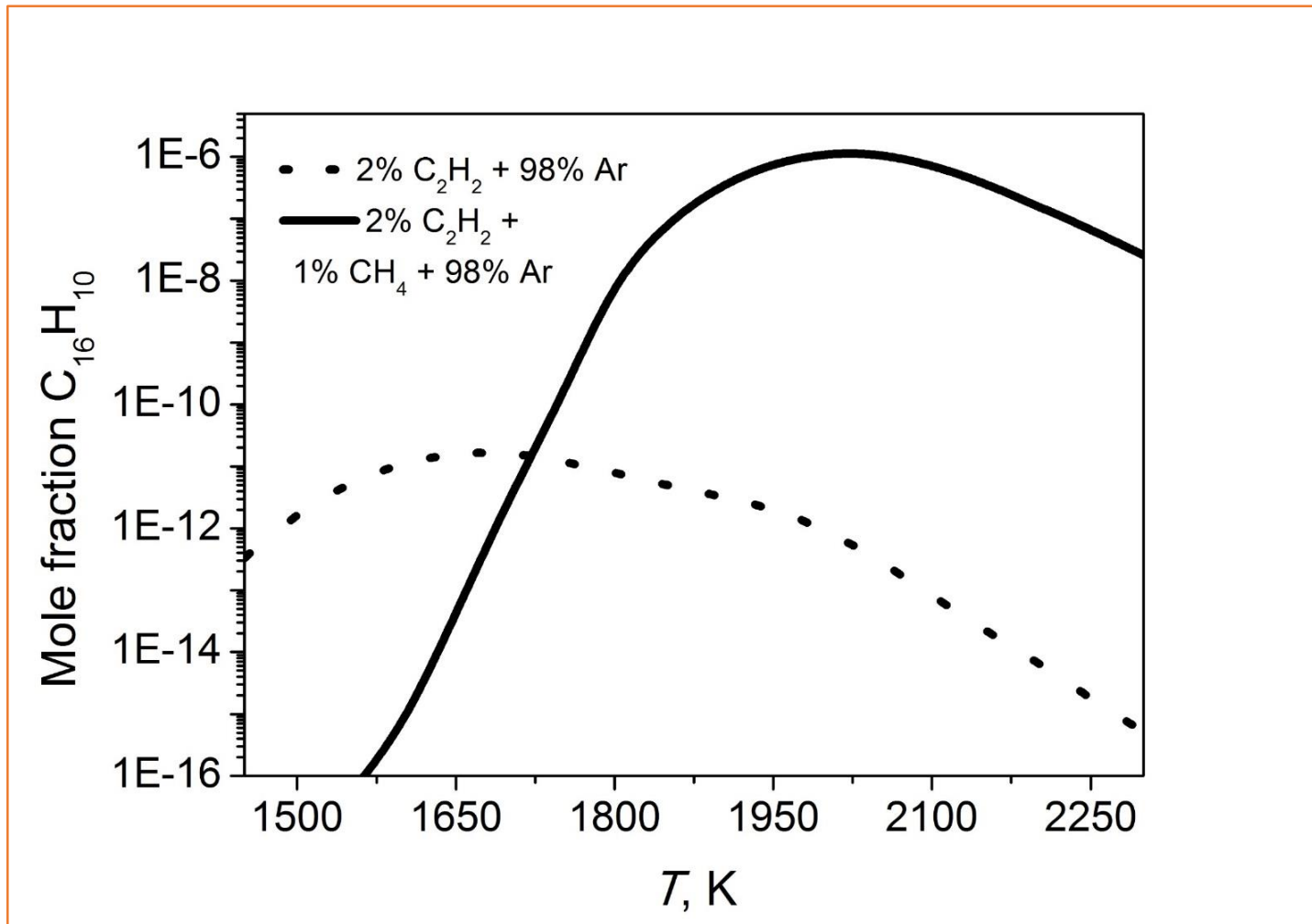


Зародыш сажи



АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ САЖИ

Мольная доля пирена в зависимости от температуры для 2% C_2H_2 и смеси 2% C_2H_2 + 1% CH_4 , расчет по модели Френклаха



Видно повышение мольной доли пирена при добавлении метана.

ВЫВОДЫ

- ✓ Экспериментально получены температурные зависимости размеров частиц и объемной доли конденсированной фазы частиц сажи
- ✓ 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 CH_3 и CH_2 за счет включения нового канала образования первого ароматического кольца.

ПУБЛИКАЦИИ

Alexander Eremin, Ekaterina Mikheyeva, Ivan Selyakov: Influence of methane addition on soot formation in pyrolysis of acetylene (Combustion and Flame 193 (2018) 83–91)

A V Drakon, A V Eremin, E V Gurentsov, E Yu Mikheyeva, S A Musikhin and I N Selyakov: Promotion of methane ignition by the laser heating of suspended nanoparticles (J. Phys.: Conf. Ser. 946 (2018) 012064)

ВЫСТУПЛЕНИЯ НА КОНФЕРЕНЦИЯХ

XXXI International Conference on Equations of State for Matter, 1-6 Марта, 2016
(стендовый доклад);

III Всероссийская молодежная конференция “Успехи химической физики”, 3-7 июля 2016 (устный доклад);

XXXII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Elbrus 2017
(стендовый доклад);