

## 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.

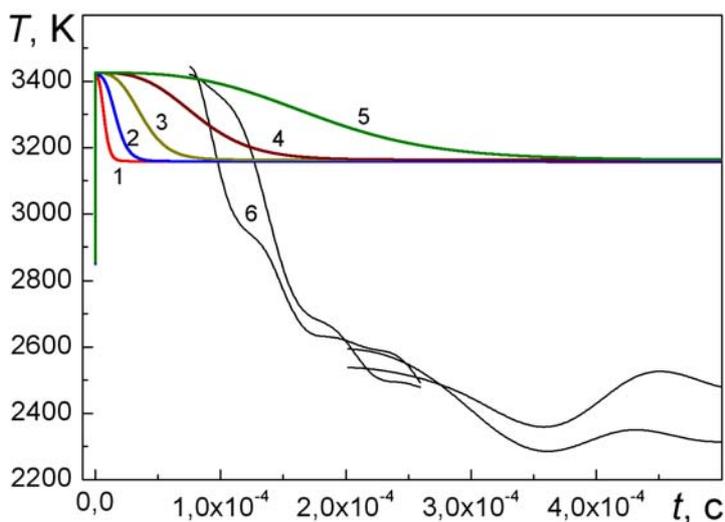


Рис. 1. Температура углеродных наночастиц: вычисленная при  $N_c$ : 1 –  $10^{18} \text{ м}^{-3}$ , 2 –  $10^{17}$ , 3 –  $10^{16}$ , 4 –  $10^{15}$ , 5 –  $10^{14}$ ; 6 – экспериментально измеренная ( $T_{\text{ги}} = 2850 - 2880 \text{ К}$ , [2])

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.

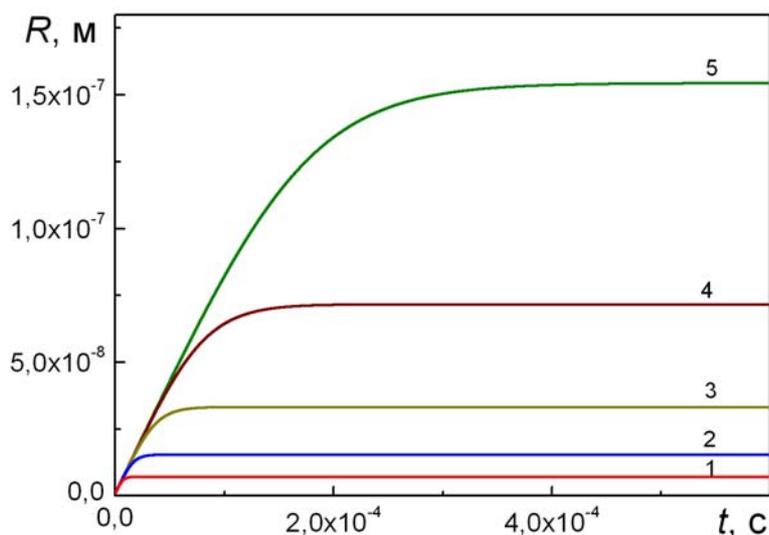


Рис. 2. Радиус углеродных наночастиц, вычисленный при  $N_c$ : 1 –  $10^{18} \text{ м}^{-3}$ , 2 –  $10^{17}$ , 3 –  $10^{16}$ , 4 –  $10^{15}$ , 5 –  $10^{14}$

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	$S_1$	$S_{2max}$	$n_{c1} \cdot 10^{-23}$ , $\text{м}^{-3}$	$n_{c2} \cdot 10^{-23}$ , $\text{м}^{-3}$	$R_1$ , 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  $\sim 5$  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.

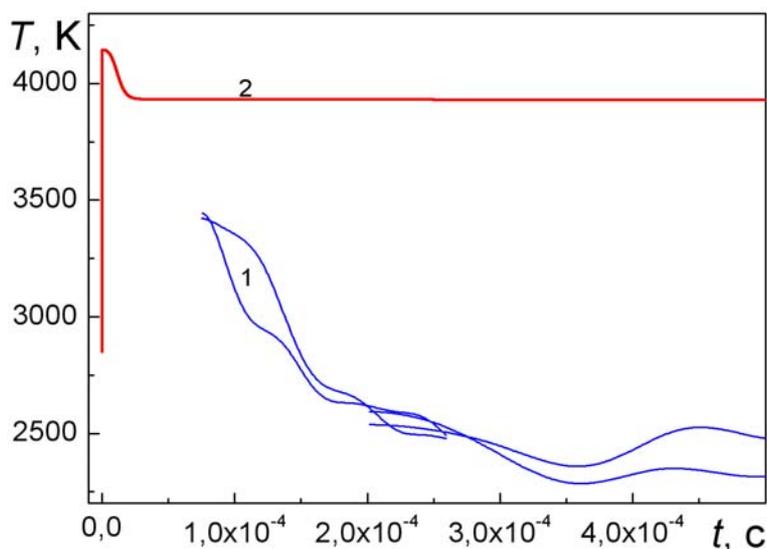


Рис. 3. Температура углеродных наночастиц: 1 – экспериментально измеренная ( $T_{gi} = 2850 - 2880 \text{ К}$ , [2]) и 2 – вычисленная при  $N_c = 10^{17} \text{ м}^{-3}$  и максимально возможной степени пересыщения углеродного пара для данных условий ( $2.2 \cdot 10^4$ )

### 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,  $\text{м}^{-3}$ ;  $N_c$  – числовая плотность наночастиц углерода;  $P$  – давление, Па;  $R$  – радиус, м;  $S$  – степень пересыщения углеродного пара;  $T$  – температура, К;  $t$  – время роста, с. Индексы:  $\text{C}_2\text{H}_4$  – этилен;  $i$  – начальный  $g$  – газ;  $\text{max}$  – 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.