

ТЕПЛОМАССОБМЕН ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДА В СТЕНКЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Д.А. Такопуло, С.П. Фисенко

*«Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси»,
г. Минск, Республика Беларусь
fsp@hmti.ac.by*

Введение. Хорошо известно, что в потоке продуктов плазменного пиролиза смеси метан – воздух содержится большое количество первичных сажевых наночастиц с характерным радиусом порядка 25 нм. Под действием термофореза они оседают на стенке плазмохимического реактора [1]. На стальной поверхности реактора в тоже время происходит образование и рост углеродных нановолокон, средняя длина которых может достигать нескольких микрон. Осаждение сажевых наночастиц из газового потока с одной стороны и формирование массива нановолокон с другой, приводят к тому, что на каталитической поверхности достаточно быстро образуется пористый углеродный слой, толщина которого может достигать нескольких десятков микрон.

Образование высокопористого слоя на каталитической поверхности оказывает двойственный эффект на процесс получения нановолокон. Малое значение эффективной теплопроводности пористого слоя приводит к существенному падению температуры каталитической поверхности при росте слоя, вызывая тем самым огромное снижение вероятности каталитического разложения углеводородных молекул. Помимо этого, пористый слой оказывает диффузионное сопротивление транспорту молекул по направлению к поверхности катализатора. С другой стороны, в работе показано, что эффект понижения температуры катализатора вследствие роста на нем пористого слоя автоматически приводит к созданию пересыщенного твердого раствора углерода в материале стенки реактора. Пересыщенный твердый раствор углерода является причиной нуклеации углеродных кластеров – важнейшего этапа в формировании нановолокон. [2, 3].

Было исследовано несколько экспериментальных образцов, полученных на установках ИТМО [2]. На рис. 1 показана микрофотография поверхности, характерной для исследуемых образцов. Видно, что в качестве структурных элементов слоя выступают сажевые частицы с характерным размером порядка 170 нм, в свою очередь являющиеся агломератами первичных сажевых частиц.

Было установлено, что средняя пористость образцов имеет значение 70% при среднеквадратичном отклонении 5%. Проведены измерения эффективной теплопроводности пористых образцов в температурном интервале 50 – 150 °С. Оказалось, что для данных температур эффективная теплопроводность образцов имеет порядок 0.1 Вт/(м·К). Относительная погрешность измерений составляет примерно 7%.

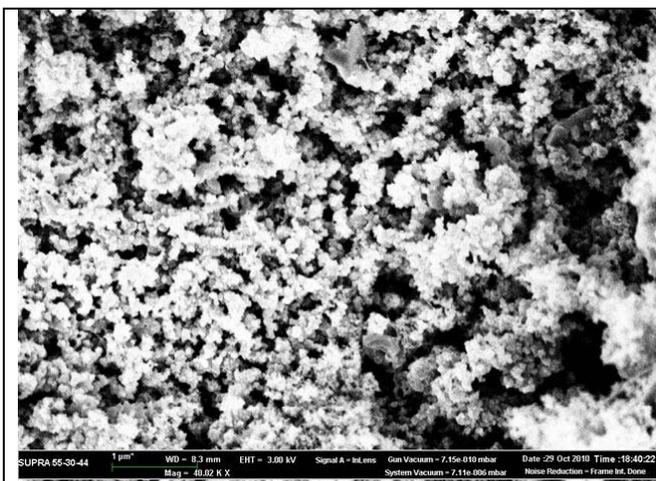


Рис. 1. Микрофотография поверхности пористого слоя на каталитической поверхности

При помощи Паде аппроксимации первого порядка найдена эффективная теплопроводность пористого слоя λ_{ef} для 500-800 °С. Следует отметить, что радиационным теплопереносом в пористом слое можно пренебречь, так как максимальная плотность теплового излучения соответствует, по закону Вина, длине волны порядка 2 мкм, что существенно превышает характерный размер структурных единиц пористого тела.

Разработана математическая модель процессов переноса через пористый слой. На рис. 2 показан результат численного моделирования зависимости температуры стенки от толщины пористого слоя.

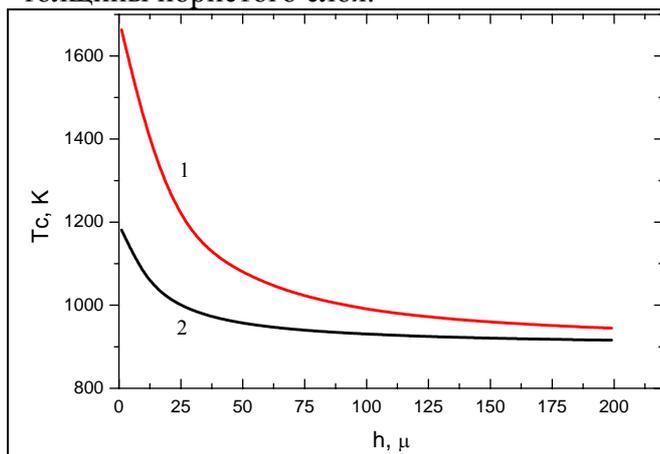


Рис. 2. Зависимость стационарной температуры каталитической поверхности от толщины пористого слоя. 1- 1700 К, 2 - 1200 К.

При температуре газового потока 1200 К при увеличении толщины пористого слоя с 1 до 50 мкм, падение температуры вблизи поверхности металла составляет примерно 175 градусов. Пористый слой толщиной более 100 мкм почти полностью блокирует нагрев стенки реактора.

Известно, что образование нановолокон происходит при наличии пересыщения твердого раствора углерода внутри металла. Пересыщение твердого раствора углерода S определяется как отношение числовой плотности атомов растворенного углерода к значению равновесной растворимости углерода в металле при данной температуре $S = n / n_{eq}(T)$. На рис. 3 показано влияние охлаждения равновесного твердого раствора углерода в железе на величину S . Видно, что охлаждение металла на 50 - 70 градусов приводит к пересыщению порядка 4, что является достаточным для образования кластеров углерода ввиду малого значения его поверхностного натяжения.

Таким образом, спонтанное образование и рост пористого слоя на каталитической поверхности (стенке реактора) естественным образом обеспечивает ее охлаждение, создавая

необходимый уровень пересыщения твердого раствора углерода для нуклеации кластеров углерода, а также роста нановолокон. Однако рост пористого слоя делает необходимой периодическую очистку стенки реактора. Определены характерные времена роста пористого слоя заданной толщины.

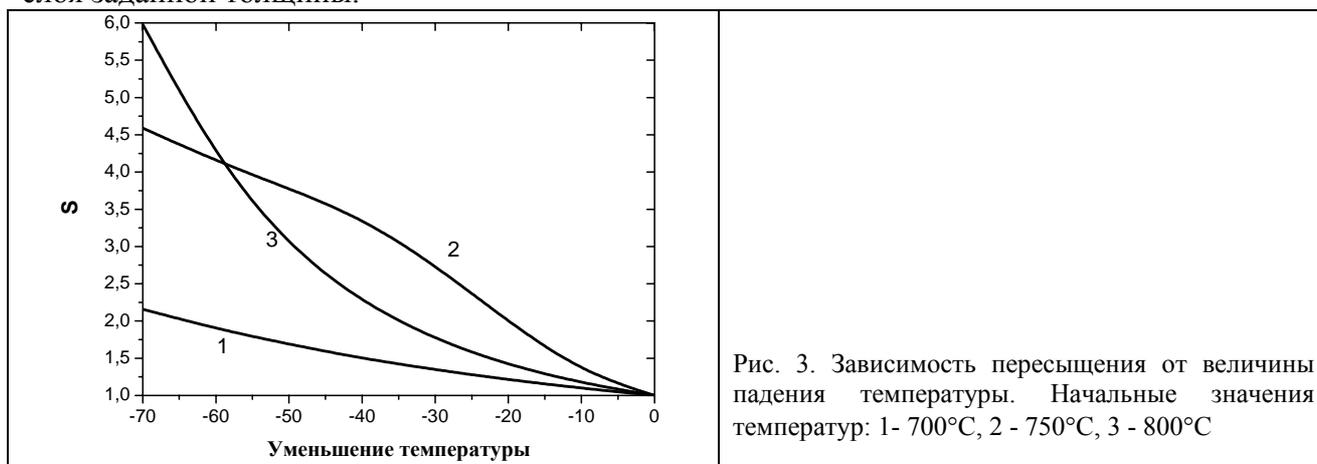


Рис. 3. Зависимость пересыщения от величины падения температуры. Начальные значения температур: 1- 700°C, 2 - 750°C, 3 - 800°C

Заключение

При получении углеродных нановолокон в плазмохимическом реакторе, происходит интенсивное образование сажевых наночастиц в плазменном потоке, в результате чего каталитическая поверхность покрывается пористым углеродным слоем. В работе показано, что образование и рост данного слоя приводят к понижению температуры каталитической поверхности. В результате в стенке формируется пересыщенный твердый раствор углерода, в котором идет нуклеация кластеров углерода и рост нановолокон. Важно отметить, что присутствие сажевой частицы вблизи каталитической поверхности существенно понижает свободную энергию нуклеации кластеров углерода. Для эффективной работы реактора необходимо проводить периодическую очистку каталитической поверхности плазмохимического реактора, найдены периоды работы между очистками.

Обозначения

n – числовая плотность, атом/м³; $n_s(T)$ – равновесная растворимость атомов углерода в металле, атом/м³;

Литература

1. Волжанкин В. М., Крауклис А. В., Фисенко С. П., Шнип А. И. О механизме переноса углерода к поверхности осаждения в проточном электроразрядном реакторе для синтеза углеродных наноматериалов // ИФЖ. 2008. Т. 81, № 1. С. 137 - 146.
2. Fisenko S.P., Borovik F. N. Nucleation in a catalytic nanodroplet and growth of nanowires // Technical Physics. 2009. Vol. 54, No. 9. Pp. 246 – 252.
3. Такопуло Д.А., Фисенко С.П. О формировании кластеров углерода на подложке при плазменном пиролизе углеводородных газов // ИФЖ. 2011. Т.84, №5.
4. Жданок С.А., Буяков И.Ф., Крауклис А.В. и др. Об условиях формировании углеродных наноструктур на стальной поверхности реактора из продуктов разложения углеводородов в низкотемпературной плазме // ИФЖ. 2009. Т.82, №3. С. 413-419.
5. Такопуло Д.А., Фисенко С.П. Тепло - массоперенос в системе углеводородный газ – пористый слой углерода – металл и формирование пересыщенных твердых растворов углерода // ИФЖ. 2012. Т.85, № 3. С.503-511.