

УДК 62-643;662.613

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ САЖИ ПРИ ГОРЕНИИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОДАЧЕЙ В ЗОНУ ГОРЕНИЯ СТРУИ ПЕРЕГРЕТОГО ВОДЯНОГО ПАРА

И. С. Ануфриев¹, А. М. Бакланов², О. В. Боровкова^{2,3}, М. С. Вигриянов¹,
В. В. Лещевич⁴, О. В. Шарыпов^{1,3}

¹Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, sharypov@itp.nsc.ru

²Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск

³Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

⁴Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Проведено экспериментальное исследование характеристик частиц сажи, образующихся при сжигании жидких углеводородов в лабораторном образце оригинального горелочного устройства с подачей в зону горения струи перегретого водяного пара. С помощью диффузионного спектрометра аэрозолей измерены концентрация и дисперсный состав частиц сажи, образующихся в факеле горелочного устройства. Показано, что преимущественный размер первичных частиц находится в диапазоне $20 \div 60$ нм. При удалении от среза горелки концентрация частиц во внешнем факеле быстро убывает от 10^8 до $5 \cdot 10^6$ см⁻³. Изображения, полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа, демонстрируют цепочно-разветвленную (фракталоподобную) структуру агрегатов. Составляющие их квазисферические первичные частицы сажи имеют луковичную структуру с межплоскостным расстоянием между слоями менее 1 нм. В охлажденных продуктах сгорания наблюдаются компактные агрегаты размером до 500 нм. Содержание сажи в продуктах сгорания составляет 35 мг/м³ при средней массе частиц $7 \cdot 10^{-12}$ мг. Проведено сопоставление результатов измерений в режиме сжигания с подачей в зону горения струи перегретого водяного пара и в режиме с подачей струи воздуха.

Ключевые слова: горелочное устройство, дизельное топливо, паровая струя, частицы сажи, диффузионный спектрометр аэрозолей, просвечивающая электронная микроскопия.

DOI 10.15372/FGV20170203

ВВЕДЕНИЕ

Предварительные исследования [1, 2], проведенные в Институте теплофизики СО РАН на оригинальных горелочных устройствах мощностью $10 \div 50$ кВт [3], показали, что горение жидких углеводородов резко интенсифицируется при подаче в зону горения струи перегретого водяного пара (≈ 400 °С), сажа в конечных продуктах сгорания практически отсут-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-08-00177-а, 15-38-20558-мол_а_вед, 15-58-04032-Бел_мол_а (БРФФИ Ф15РМ-044)), стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам (СП-1410.2015.1) и программы фундаментальных исследований РАН «Фундаментальные исследования процессов горения и взрыва».

© Ануфриев И. С., Бакланов А. М., Боровкова О. В., Вигриянов М. С., Лещевич В. В., Шарыпов О. В., 2017.

ствует. Данный способ сжигания топлива [4] может оказаться перспективным при утилизации низкокачественных топлив и опасных промышленных отходов с производством тепловой энергии. Создание горелочных устройств, работающих в таком режиме, нуждается в научном обосновании новых технических решений для обеспечения высокой энергоэффективности и экологичности технологии, имеющей широкую область практического применения. Для этого необходимо учитывать закономерности сложных взаимосвязанных процессов (тепло- и массоперенос, термическое разложение топлива, гетерогенные процессы, газификация, воспламенение компонентов), определяющих скорость образования и состав продуктов горения, тепловой эффект и другие характеристики.

Работа посвящена экспериментальному исследованию характеристик частиц сажи, об-

разующихся при сжигании дизельного топлива в лабораторном образце оригинального горелочного устройства с подачей струи перегретого водяного пара или струи воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования выполнялись на лабораторном образце оригинального горелочного устройства мощностью 10 кВт [1, 3, 5] (рис. 1), реализующего сжигание топлива с использованием перегретого водяного пара [4]. Нагрев воды и перегрев пара (≈ 400 °С), поступающего через форсунку в зону горения, обеспечивались за счет тепла горящего топлива. Подача воздуха в горелку — естественная. При данном способе сжигания испаряющиеся компоненты топлива первоначально воспламеняются в условиях недостатка окислителя (кислород воздуха) и поэтому промежуточные продукты содержат большое количество сажи (зона 4 на рис. 1). Подача в зону горения струи перегретого водяного пара приводит к газификации продуктов неполного сгорания топлива, интенсификации реакции и выгоранию углерода. Образующийся синтез-газ (СО и H_2) догорает в факеле, смешиваясь с кислородом из внешней среды (зона 6 на рис. 1). Зона смешения продуктов неполного сгорания топлива и водяного пара находится внутри горелки (зона 5 на рис. 1). При сжигании топлива в режиме с подачей струи воздуха вместо водяного пара положение зоны 5 не изменяется.

При измерениях режимные параметры работы горелочного устройства составляли: расход пара 0.27 кг/ч, расход топлива 0.6 кг/ч, видимая высота факела 120 ÷ 140 мм.

Средняя концентрация и распределение по размерам (дисперсный состав) частиц сажи во внешнем факеле горелочного устройства определялись с помощью диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА), разработанного в Институте химической кинетики и горения СО РАН [6–8]. ДСА представляет собой последовательно соединенные диффузионную батарею (для сепарации частиц по размерам), конденсационный укрупнитель (в котором наночастицы вырастают до микронных размеров за счет конденсации паров дибутилфталата) и фотоэлектрический счетчик (для регистрации укрупненных частиц). Принцип действия диффузионных батарей основан на определении коэффициента диффузии наночастиц и восстанов-

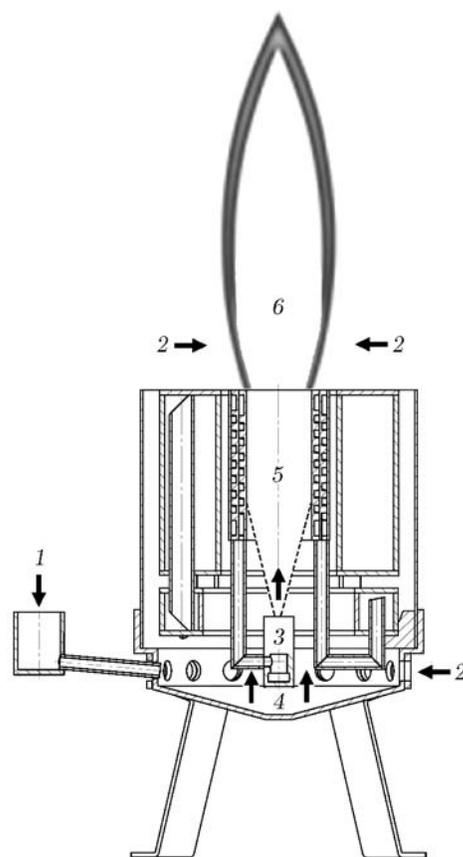


Рис. 1. Схема процесса сжигания топлива в горелочном устройстве:

1 — жидкое топливо, 2 — атмосферный воздух, 3 — перегретый водяной пар, 4 — зона воспламенения продуктов термического разложения топлива, 5 — зона смешения продуктов неполного сгорания топлива и водяного пара (зона газификации), 6 — внешний факел (зона догорания непрореагировавших компонентов смеси в атмосферном воздухе)

лении их распределения по размерам из известной зависимости коэффициента диффузии частиц от их размера. Коэффициент диффузии наночастиц определяется из данных измерения коэффициента осаждения (или проскока) аэрозольных частиц при прохождении через пористую среду или капиллярные трубки за счет диффузии. В качестве пористой среды используется пакет сеток, установленный перпендикулярно двухфазному потоку газа с частицами. Разработанная математическая модель диффузионного осаждения наночастиц в таких процессах позволяет восстанавливать распределение наночастиц по размерам. Для регистрации и счета частиц, прошедших данную сек-

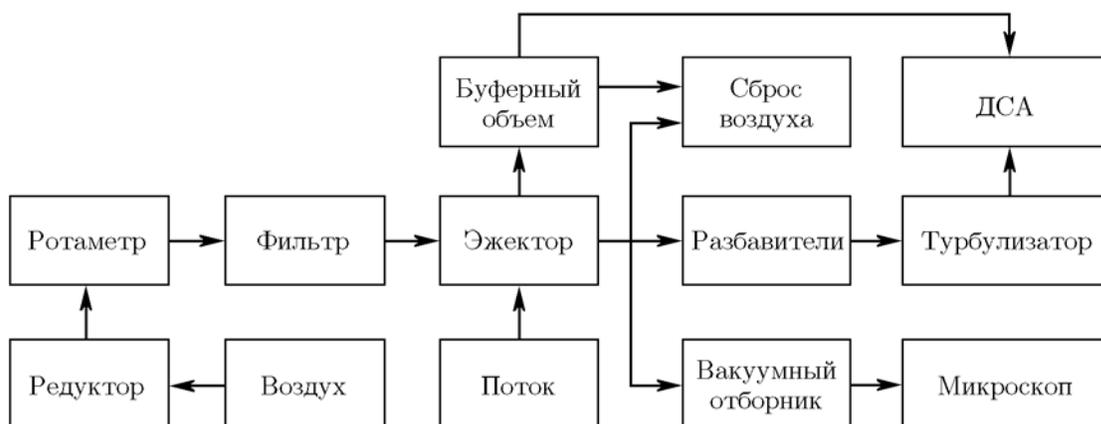


Рис. 2. Схема измерения

цию диффузионной батареи, они направляются в конденсационную камеру, где укрупняются до оптически регистрируемого размера и далее поступают в оптический счетчик. В цикле накопления первичных данных идет регистрация концентрации аэрозоля, взятого последовательно из каждой секции диффузионной батареи. Далее проводится компьютерная обработка набора коэффициентов проскока с помощью программного пакета для работы с ДСА, и в результате определяется распределение частиц по размерам. Основные характеристики прибора: диапазон измеряемых диаметров частиц $3 \div 200$ нм; диапазон измеряемой концентрации без применения дополнительного разбавления не более $5 \cdot 10^5$ см⁻³; объемный расход анализируемого аэрозоля 1 л/мин; время одного измерения дисперсного состава 3 мин; время измерения концентрации 5 с; относительная погрешность 10 %. Для измерения более высоких концентраций (до 10^9 см⁻³) используются два типа разбавления: 1) разбавление в камере эжектора при смешивании потока аэрозоля с чистым воздухом; 2) разделение потока с аэрозолем при помощи специальных разбавителей на две части, одна из которых проходит через аэрозольный фильтр, после чего обе части смешиваются (с помощью турбулизатора). Прибор хорошо зарекомендовал себя на практике [9].

При отборе проб из факела необходимо немедленное разбавление для охлаждения и «замораживания» происходящих процессов горения и коагуляции [10]. Отбор проб осуществлялся через специальный эжектор. Зонд эжектора — керамическая трубка длиной 95 мм, внутренний диаметр 0.8 мм, внешний диаметр

3 мм. При расходе через зонд 1.2 л/ч скорость потока составляет 0.6 м/с, а характерное время пребывания аэрозоля в зонде до разбавления — 160 мс. Коэффициент разбавления эжектора определяется объемным расходом подаваемого потока чистого воздуха. Эжектор прокалиброван в диапазоне расхода $100 \div 800$ л/ч при помощи пленочного расходомера. На коэффициент разбавления аэрозольного потока влияет осаждение частиц в зонде. При продолжительном отборе его регулярно очищали путем нагнетания большого потока воздуха.

Методика измерений заключалась в следующем (рис. 2). Поток сжатого воздуха из магистрали (300 л/ч) поступал через редуктор и ротаметр в эжектор. Характерный коэффициент разбавления эжектора — 100. При таком разбавлении концентрация частиц была выше предела измерения прибора. Поэтому после эжектора дополнительно устанавливались разбавители концентрации аэрозолей (в 20 и 10 раз в зависимости от измеряемой концентрации), а после них — турбулизатор для гомогенизации потока. В другом варианте поток из эжектора поступал в буферный объем в течение 1 мин с расходом 1 л/мин, из которого затем брали пробу на анализ в ДСА.

Пробы для электронного микроскопа отбирали с помощью вакуумного пробоотборника. К преимуществам такого отборника можно отнести относительно высокую производительность (время отбора 20 с), а к недостаткам — искажение спектра из-за отбора в основном крупных частиц. При помощи координатно-перемещающего устройства зонд эжектора помещался в различные точки потока. Части-

цы осаждались на медную сетку (диаметр 3 мм, размер ячейки 40×40 мкм), покрытую пленкой поливинилформала. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на двух разных микроскопах (JEM-100SX, JEOL JEM-2010) получены снимки сажевых частиц, отобранных в разных точках пламени, с целью изучения размеров и структуры образующихся агрегатов. Кроме того, измерены концентрация и дисперсный состав частиц в продуктах сгорания, охлажденных до комнатной температуры в проточном калориметре [11]. На выходе из калориметра также проводился отбор частиц на аэрозольный фильтр для массового анализа.

По аналогичной методике были выполнены измерения при сжигании дизельного топлива с подачей в зону горения воздушной струи вместо струи пара. Пробы отбирали в факеле на оси горелочного устройства на различных расстояниях от среза (h) и в охлажденных до комнатной температуры продуктах сгорания. Морфология частиц сажи в факеле представляет собой типичную структуру фракталоподобных агрегатов. В основном эти агрегаты имеют цепочно-разветвленную структуру, состоящую из сферических первичных частиц размером $20 \div 60$ нм. Во внешнем факеле при изменении h сохраняются характерный

Турбулентность потока не позволяет проводить локальные измерения дисперсного состава частиц сажи: за время измерения одного спектра (4 мин) происходит сильное перемешивание и можно получить лишь средние характеристики в той части потока, из которой брали пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

На рис. 3 показаны полученные с помощью микроскопа снимки частиц сажи, образовавшейся при сжигании дизельного топлива в режиме с подачей струи пара. Пробы отбирали в факеле на оси горелочного устройства на различных расстояниях от среза (h) и в охлажденных до комнатной температуры продуктах сгорания. Морфология частиц сажи в факеле представляет собой типичную структуру фракталоподобных агрегатов. В основном эти агрегаты имеют цепочно-разветвленную структуру, состоящую из сферических первичных частиц размером $20 \div 60$ нм. Во внешнем факеле при изменении h сохраняются характерный

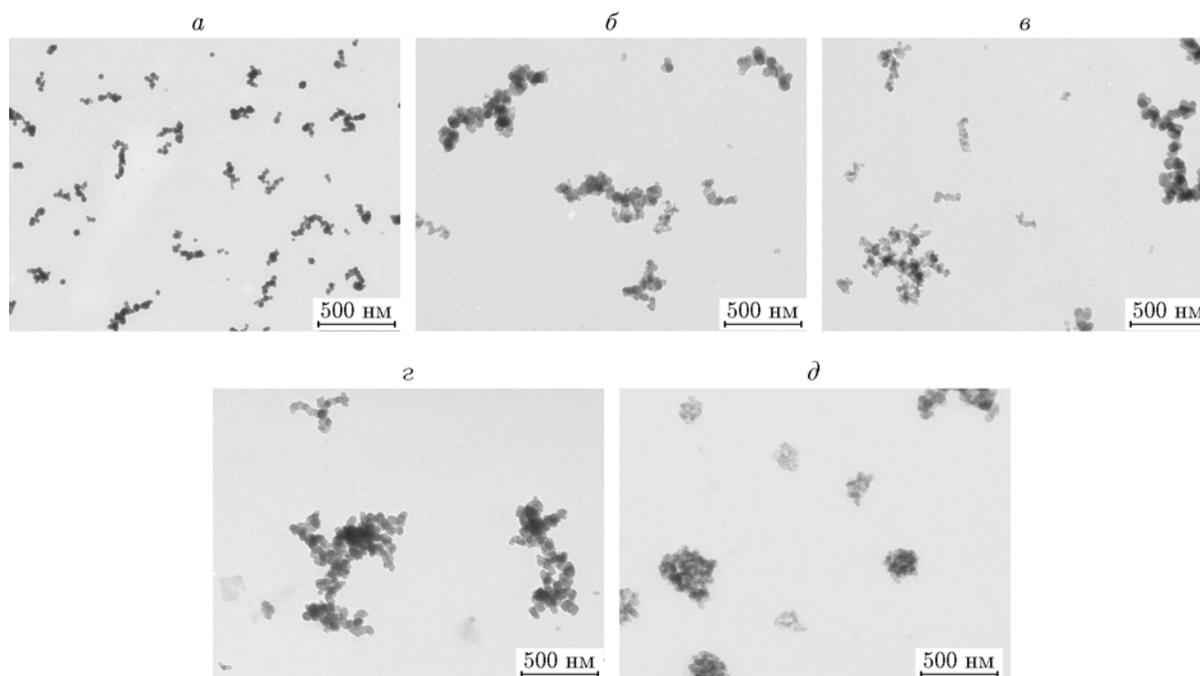


Рис. 3. Фотографии (микроскоп JEM-100SX) частиц сажи (режим с подачей струи пара), отобранных в разных точках пламени:

a — $h = -20$ мм, в зоне газификации внутри горелки; $б$ — $h = 0$, на срезе горелки у основания внешнего факела; $в$ — $h = 80$ мм, на полувысоте видимого факела; $г$ — $h = 120$ мм, в верхней части факела; $д$ — в охлажденных продуктах сгорания

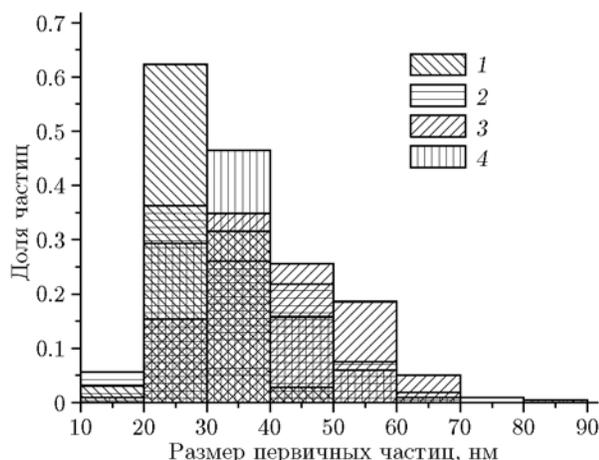


Рис. 4. Дисперсный состав первичных частиц сажи в составе агрегатов, образующихся при сжигании топлива в режиме с подачей струи пара:

1 — $h = -20$ мм, средний размер 28 ± 5 нм; 2 — $h = 0$, 34 ± 11 нм; 3 — $h = 120$ мм, 42 ± 11 нм; 4 — в охлажденных продуктах сгорания, 35 ± 9 нм

размер первичных частиц и фрактальная размерность агрегатов, равная 1.8 ± 0.1 . При этом характерный размер агрегатов растет с увеличением h . В зоне газификации размеры первичных частиц значительно меньше, чем во внешнем факеле (рис. 4). При более высоком пространственном разрешении (рис. 5) видно, что для первичных частиц характерна луковичная структура [12]. Концентрические слои имеют атомарную толщину (рис. 5, *d, e*), обладают множественными дефектами и уложены беспорядочно относительно друг друга. Межплоскостное расстояние между слоями меньше 1 нм.

На рис. 6 представлены изображения частиц сажи, образующихся при сжигании дизельного топлива с подачей в зону горения струи воздуха вместо пара. Анализ ПЭМ-изображений показал, что образующиеся агрегаты тоже имеют цепочно-разветвленную структуру, а размеры первичных частиц приблизительно те же, что и в режиме с подачей струи пара. При этом в режиме с воздушной струей первичные частицы в агрегатах уложены более плотно. В охлажденных продуктах сгорания (при большом времени жизни) разветвленные агрегаты становятся более компактными, их форма приближается к сферической с характерным диаметром $400 \div 500$ нм (рис. 6, *z*). В режиме со струей пара формируются компакт-

ные агрегаты меньшего размера (см. спектры ДСА на рис. 7 и таблицу). Это качественно согласуется с результатами ПЭМ (см. рис. 3, *d*).

На рис. 7 представлен дисперсный состав частиц, полученный при помощи ДСА. В режиме горения с подачей струи пара основное количество частиц на выходе из горелки ($h = 0$) имеет размер $D = 40 \pm 15$ нм, который соответствует характерному размеру первичных частиц, определенному по фотографиям на рис. 3, 5. Это означает, что основную часть общего количества частиц сажи в потоке составляют первичные, неагрегированные частицы. Вниз по потоку доля таких частиц уменьшается. Отсутствие отдельных первичных частиц на фотографиях рис. 3, 5, 6 объясняется отмеченной выше спецификой методики отбора проб для электронного микроскопа: малоинерционные первичные частицы уносятся потоком газа и на поверхности пленки оседают лишь более массивные частицы (агрегаты). В режиме горения с подачей струи воздуха (см. рис. 7) спектр распределения частиц по размерам существенно шире и наиболее представительный размер частиц примерно вдвое больше.

С помощью ДСА измерены концентрации частиц сажи во внешнем факеле вдоль вертикальной оси горелки с пространственным шагом 10 мм (рис. 8). Видно, что концентрация частиц сажи (N) в факеле быстро убывает от максимального значения $\approx 10^8$ см $^{-3}$ по мере удаления от среза горелки и приближается к нижнему пределу $5 \cdot 10^6$ см $^{-3}$. Аналогичная зависимость концентрации частиц сажи в продуктах сгорания характерна и для режима горения с подачей в зону реакции струи сжатого воздуха вместо перегретого водяного пара (количественные данные представлены в таблице).

На основе обработки ПЭМ-фотографий получены распределения по размеру первичных частиц в агрегате и среднее арифметическое значение этой величины (≈ 40 нм), которое в пределах погрешности не зависит от точки отбора пробы во внешнем факеле и от режима горения (см. рис. 4).

Для массового анализа сажевых частиц в охлажденных продуктах сгорания с помощью насоса проводился отбор проб на аэрозольный фильтр на выходе потока из проточного калориметра. При расходе $Q = 6.0$ л/мин отбор продолжался 17 мин. За это время масса осевших частиц сажи составила $M = 3.5$ мг

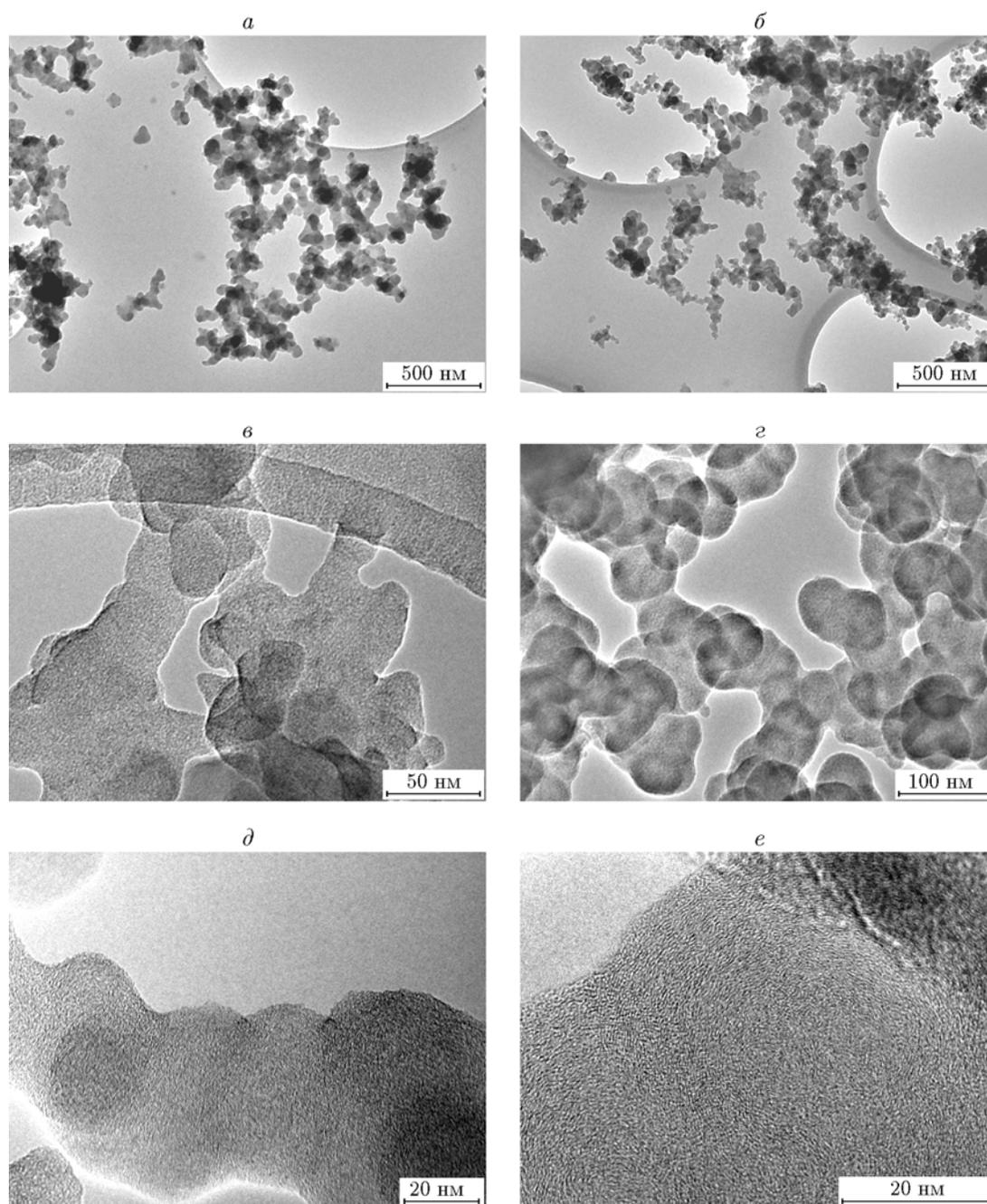


Рис. 5. Фотографии (микроскоп JEOL JEM-2010) частиц сажи (режим с подачей струи пара), отобранных на вертикальной оси внутри горелочного устройства (*а, в, д* — $h = -20$ мм) и на срезе горелки (*б, г, е* — $h = 0$)

(0.2 мг/мин), т. е. содержание сажи в продуктах сгорания около 35 мг/м³.

Зная концентрацию частиц в охлажденных продуктах сгорания $N = 5 \cdot 10^6$ см⁻³ (определенную при помощи ДСА), можно по формуле $M = QmNt$ оценить среднюю массу частиц: $m \approx 7 \cdot 10^{-12}$ мг. При плотности сажи

2 г/см³ [7] среднемассовый размер (диаметр) частиц составит около 0.2 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования дисперсного состава сажи с помощью диффузионного спек-

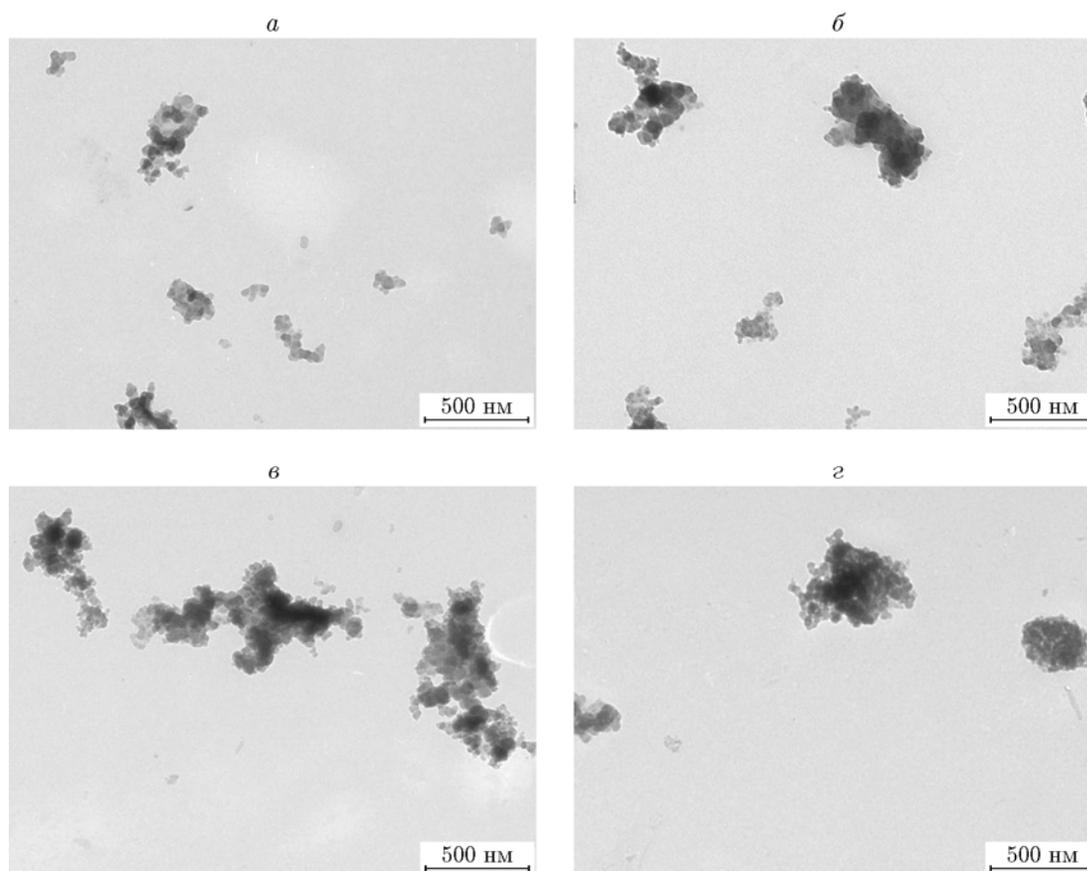


Рис. 6. Фотографии (микроскоп JEM-100SX) частиц сажи (режим с подачей струи воздуха), отобранных на расстоянии от среза горелки $h = -20$ (а), 80 (б), 120 мм (в) и в охлажденных продуктах сгорания (г)

Характеристики дисперсного состава частиц сажи (см. рис. 7) при горении в режимах с подачей струи пара и струи воздуха

Точка отбора пробы	Концентрация частиц (ДСА), см^{-3}		Средний размер частиц (ДСА), нм		Средний геометрический диаметр, нм		Стандартное геометрическое отклонение	
	пар	воздух	пар	воздух	пар	воздух	пар	воздух
На оси факела, $h = 0$	$9 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^7$	39.4	78.0	44.5	122.9	1.3	1.9
На оси факела, $h = 140$ мм	$8 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^6$	35.1	77.1	39.5	87.9	1.9	1.5
В охлажденных продуктах сгорания	$5 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	58.7	79.3	65.9	98.8	1.7	1.2

тромаметра аэрозолей показали, что преимущественный размер частиц в потоке составляет 40 ± 15 нм. Концентрация частиц сажи в факеле горелочного устройства достигает 10^8 см^{-3} . Вследствие перемешивания потока с воздухом из окружающей среды, концентрация сажи быстро снижается при удалении от осно-

вания факела и в продуктах сгорания составляет $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. Снижению концентрации также может способствовать коагуляция частиц (в меньшей степени).

С использованием просвечивающего электронного микроскопа изучена морфология агрегатов, образующихся при коагуляции пер-

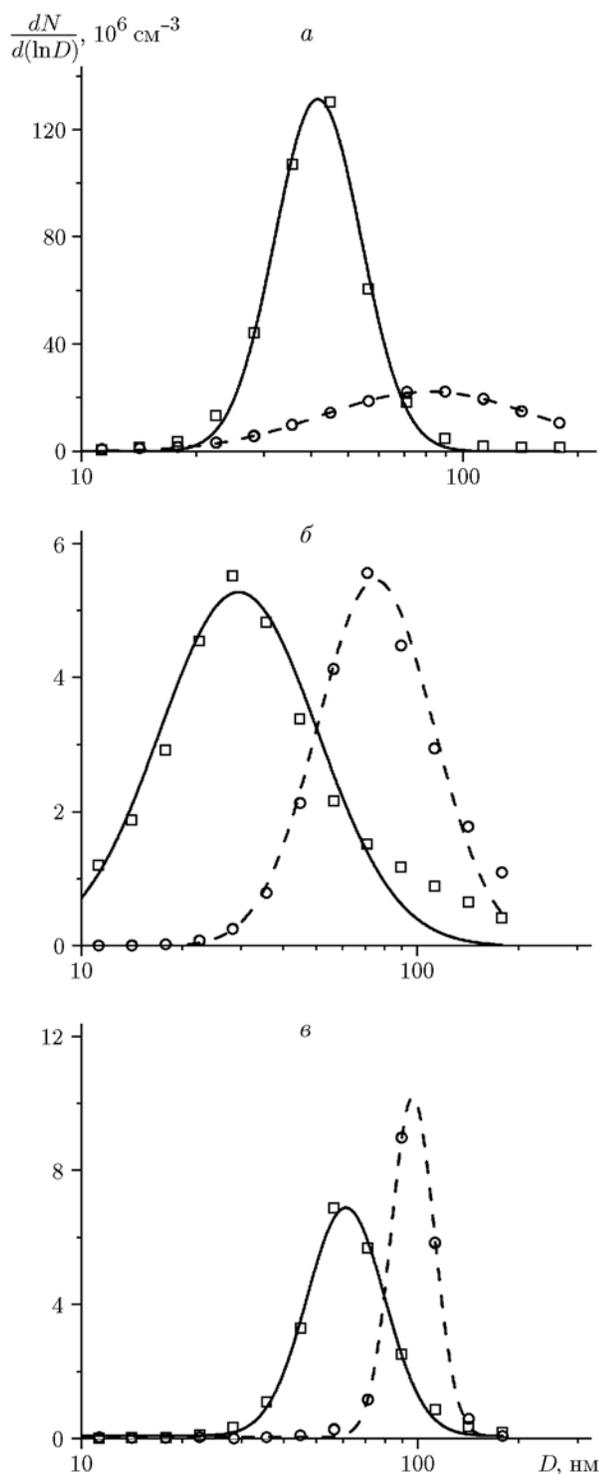


Рис. 7. Дисперсный состав частиц сажи, образующихся в режиме горения с подачей струи пара (квадраты, сплошная линия) и в режиме с подачей струи воздуха (кружки, штриховая линия) в точках отбора проб $h = 0$ (а), 140 мм (б) и в охлажденных продуктах сгорания (в) (линии — аппроксимация логарифмически-нормальным распределением)

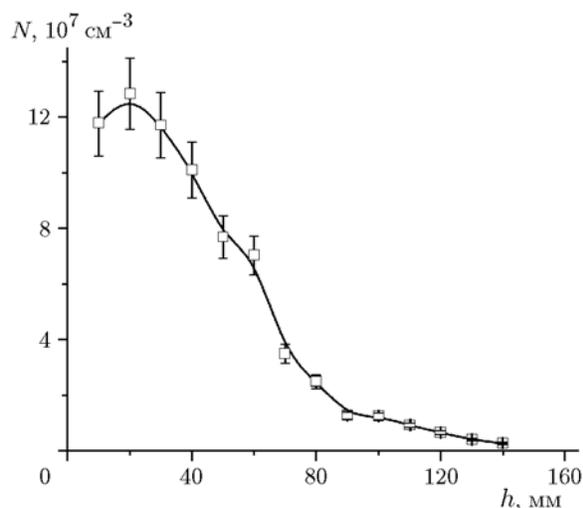


Рис. 8. Распределение концентрации частиц сажи вдоль вертикальной оси горелочного устройства (режим с подачей струи пара)

вичных частиц сажи. В факеле агрегаты имеют цепочно-разветвленную структуру. В продуктах сгорания их форма более компактная, характерные размеры $200 \div 500$ нм. Первичные частицы в агрегатах характеризуются квазисферической формой (диаметром ≈ 40 нм) и луковичной структурой с межплоскостным расстоянием между слоями менее 1 нм. Средний размер изображений первичных частиц хорошо согласуется с данными диффузионной спектроскопии.

Массовый анализ показал, что 1 м^3 продуктов сгорания содержит 35 мг сажи. Тем самым при расходе дизельного топлива в эксперименте 600 г/ч (515 г углерода в час) и среднем объемном расходе уходящих газов $15 \text{ м}^3/\text{ч}$ недожог составляет $\approx 0.1\%$. Рассчитанному значению средней массы частиц соответствует среднемассовый размер 0.2 мкм, значительно превышающий преимущественный размер первичных частиц, т. е. основную массу сажи в продуктах сгорания составляют агрегаты.

Сопоставление результатов измерений в режиме сжигания с подачей в зону горения струи перегретого водяного пара и в режиме с подачей струи воздуха показало, что при одинаковом среднем размере первичных частиц сажи процесс коагуляции в этих режимах происходит по-разному. В режиме горения с подачей струи воздуха разброс частиц по размерам более широкий и их наиболее представительный размер почти вдвое больше. При этом концен-

трация частиц сажи в продуктах сгорания приблизительно одинакова в обоих режимах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Алексеев С. В., Ануфриев И. С., Вигриянов М. С., Дулин В. М., Копьев Е. П., Шарыпов О. В.** Сажепаровый режим горения жидких углеводородов: распределение скорости в факеле горелки // Теплофизика и аэромеханика. — 2014. — Т. 21, № 3. — С. 411–414.
2. **Алексеев С. В., Пашенко С. Э., Саломатов В. В.** Нанокластерное инициирование горения некондиционных углеводородных топлив // Инж.-физ. журн. — 2010. — Т. 83, № 4. — С. 682–693.
3. **Пат. 2523591** Рос. Федерация. Горелочное устройство / Вигриянов М. С., Алексеев С. В., Ануфриев И. С., Шарыпов О. В. — Зарегистр. 27.05.2014, опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20. Приоритет от 09.04.2013.
4. **Пат. 2219435** Рос. Федерация. Способ бессажного сжигания топлива / Вигриянов М. С., Саломатов В. В., Алексеев С. В. — Заявл. 11.02.2002, опубл. 20.12.2003.
5. **Anufriev I. S., Kopyev E. P., Loboda E. L.** Study of flame characteristics during liquid hydrocarbons combustion with steam gasification // Proc. SPIE 9292, 20th Intern. Symp. on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics, 929226 (November 25, 2014). — DOI: 10.1117/12.2086623.
6. **Ankilov A. N., Baklanov A. M., Mavliev R., et al.** Comparison of the Novosibirsk automated diffusion battery with the Vienna electro mobility spectrometer // J. Aerosol Sci. — 1991. — V. 22. — P. S325–S328.
7. **Onischuk A. A., Stasio S., di, Karasev V. V., Baklanov A. M., Makhov G. A., Vlasenko A. L., Sadykova A. R., Shipovalov A. V., Panfilov V. N.** Evolution of structure and charge of soot aggregates during and after formation in a propane/air diffusion flame // J. Aerosol Sci. — 2003. — V. 34. — P. 383–403.
8. **Спектрометр** аэрозолей диффузионный ДСА: Руководство по эксплуатации. — Новосибирск: ООО «Аэрозольные приборы», 2013.
9. **Knutson E. O.** History of diffusion batteries in aerosol measurements // Aerosol Sci. Technol. — 1999. — V. 31. — P. 83–128.
10. **Friedlander S. K.** Smoke, Dust and Haze. Fundamental of Aerosol Dynamics. — New York: Oxford Univ. Press, 2000.
11. **Алексеев С. В., Ануфриев И. С., Вигриянов М. С., Копьев Е. П., Шарыпов О. В.** Характеристики процесса сжигания дизельного топлива в горелочном устройстве с подачей струи перегретого водяного пара // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 37–44.
12. **Ishiguro T., Takatori Y., Akihama K.** Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell // Combust. Flame. — 1997. — V. 108, iss. 1-2. — P. 231–234.

*Поступила в редакцию 1/XII 2015 г.,
в окончательном варианте — 30/VIII 2016 г.*