

О ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ КОНДЕНСАЦИЕЙ УГЛЕРОДА В ЗОНЕ ЗАКАЛКИ ВОДОРОД-УГЛЕРОДНОЙ СМЕСИ

В.Ф. Мышкин¹, С.А. Сосновский^{1,2}, В.А. Хан¹, А.В. Лукин¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: gos100@tpu.ru

Водород является перспективным топливом энергетики будущего. Это связано с тем, что температура водород-кислородного пламени превышает 2600 °С. Удельная теплота сгорания водорода составляет примерно $1,4 \cdot 10^8$ Дж/кг, что превышает удельную теплоту сгорания углеводородных топлив. Водородное топливо позволяет сократить выбросы оксида углерода в атмосферу.

В настоящее время разрабатываются следующие технологии получения водорода: паровая конверсия метана, разделение метана на углерод и водород (крекинг метана), электролиз воды, пиролиз органических веществ. Производство водородного топлива зависит от ископаемых углеводородов, и к тому же стоит очень дорого. Поэтому актуальны исследования по повышению эффективности технологий получения водорода. Часть свободного углерода, образующейся при получении молекулярного водорода из углеводородов, оседает на стенках закалочной камеры в виде твердой пленки. Изменение формы камеры приводит к уменьшению скорости охлаждения, а поэтому уменьшению выхода водорода. Цель исследования – поиск метода управления скоростью формирования углеродной пленки на стенках закалочной камеры.

Известно, что при пропускании воды через область слабого магнитного поля значительно уменьшается скорость осаждения солей жесткости на стенках трубы. Это связано с тем, что отложения в виде дисперсных частиц образуются в объеме воды. Поставленную задачу можно считать решенной, если вместо углеродной пленки на стенках закалочной камеры формируется дисперсный углерод в потоке водорода, находящегося при температурах ниже порога химической реакции С и Н.

В докладе обсуждаются результаты экспериментальных исследований и математическая модель, описывающая процессы конденсации углерода на стенках камеры и формирования дисперсных частиц в магнитном поле при быстром охлаждении пара, связанных с разделением метана на С и Н.

Атомы С и Н в высокотемпературном газовом потоке имеют неспаренные электроны. Для формирования ковалентной связи между этими радикалами необходимо, чтобы магнитные моменты валентных электронов образовывали синглетную пару в момент столкновения. При столкновении двух атомов углерода начинается процесс формирования ядра конденсации, при столкновении двух атомов водорода – молекулярный водород (целевая реакция), при столкновении атомов С и Н - молекула углеводорода (обратная реакция). В магнитном поле скорости всех процессов увеличивается из-за уменьшения количества возможных ориентаций магнитных моментов при столкновении.

При попадании атомов на поверхность стенки или дисперсной частицы происходит их адсорбция. Через некоторое время атом может оторваться, если за время его оседлого состояния не произойдет триплет-синглетная конверсия магнитных моментов одного из атомов на поверхности и сорбированного радикала. Этот процесс аналогичен динамике спиновых пар в «клетке». Динамика спиновых пар на поверхности кластеров атомов углерода аналогична. Поэтому внешнее магнитное поле увеличивает как скорость формирования ядер конденсации, так и роста дисперсных частиц.

Математический аппарат клеточной динамики магнитных моментов хорошо разработан. Время триплет-синглетной конверсии спиновой пары, находящейся в одной «клетке»

$$T_{TS} = h [\mu_B H (g_1 - g_2)]^{-1}.$$

При этом время контакта радикала с твердой поверхностью определяется уравнением Френкеля

$$t = 10^{-13} \exp\left(\frac{\Delta E}{k T}\right).$$

Следует учесть, что эффективная частота столкновений радикалов с дисперсной частицей складывается из частоты «прыжков» сорбированных атомов и частоты столкновения атомов из газовой фазы. Также необходимо учитывать, что в условиях равновесия существует среднее количество сорбированных на поверхности молекул, влияющее на скорость испарения сорбированных атомов.

Моделирование показывает, что для достижения поставленной задачи необходимо оптимизировать величину магнитного поля. Это подтверждается экспериментальными результатами – степень почернения внутренней стенки кварцевой трубки, в которую запускается высокотемпературный поток аргона с парами углерода, зависит от величины слабого постоянного магнитного поля.