

УДК 533.9

Определение газовой температуры при пиролизе углеводородов в плазменном факеле СВЧ-горелки

А. В. Антонов, Д. В. Власов, Н. А. Лукина, К. Ф. Сергейчев
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия

Представлены эксперименты по пиролизу примесей углеводородов (пропана и керосина) в плазменном факеле СВЧ-горелки на аргоне. Продукты пиролиза определялись по линиям спектра, полученным методом оптической эмиссионной спектроскопии. На основании сравнения экспериментальных данных о продуктах пиролиза углеводородов с известными данными о равновесном составе фракций С—Н метана в зависимости от температуры определена температура газа в факеле СВЧ-горелки, которая превосходит 3000 К. Электронная температура, измеренная методом относительных интенсивностей по спектральным линиям аргона, составляет ~1,5 эВ.

Безэлектродный ВЧ-разряд в потоке газа, истекающем в атмосферу [индукционная плазменная горелка или inductively coupled plasma (ICP) torch], был осуществлен Ридом в 1960 г. Райзер [1] в 1968 г. предложил теоретическую модель, описывающую работу индукционной плазменной горелки. Было показано, что про-

цессы, протекающие в плазмотроне, аналогичны горению в обычной химической горелке. Основой в обеих моделях горения является нормальное распространение равновесной теплопроводной волны разряда или горения.

Повышение частоты в безэлектродных разрядах способствует не только уменьшению размеров плазмотронов пропорционально рабочей длине волны, но и повышению плотности энергии, вводимой в разряд, что важно для получения высоких температур плазмы при относительно небольших габаритах установок. СВЧ-плазмотроны с открытым "пламенем" в виде коаксиальной плазменной горелки известны с середины прошлого века [2]. Такие плазмотроны с мощностью от одного до нескольких киловатт использовались для плазмохимических реакций в технологии новых материалов при высоких температурах для сварки небольших деталей из тугоплавких металлов в восстановительной атмосфере.

Преимущество факельных СВЧ-разрядов с емкостным типом связи в отличие от ВЧ ИСР-разрядов с индуктивной связью состоит не только в возможности достижения большей концентрации энергии в факеле и более высокой концентрации плазмы. СВЧ-разряд легче изолировать от стенок реактора, он не вносит загрязнений в плазму от распыляемых электродов или от контакта плазмы со стенками реактора, что обеспечивает высокую чистоту плазмы в химических реакциях.

СВЧ-плазмотроны недавно [3] стали использоваться в качестве источника возбуждения спектров в эмиссионной спектроскопии подобно ИСР-горелкам. Пробы анализируемых веществ подмешивались в несущий газ аргон. Подобная горелка оказалась весьма эффективной при обнаружении крайне малых концентраций примесей в веществе микропроб. На примере спектроаналитических исследований примесей натрия в дистиллированной воде трехкратной перегонки [3] показано, что чувствительность методики оказывается не хуже 10^{-9} , что сравнимо с чувствительностью известных ИСР-приборов.

Неравновесные разряды с образованием плазмы, температура которой может достигать десятков тысяч градусов, находят широкое применение в плазмохимических процессах пиролиза сложных соединений. В частности, большое место в химической промышленности занимает пиролиз углеводородов для целей тонкого органического синтеза, получения различных полимерных материалов [4]. Исследуются возможности получения водорода в процессе конверсии керосина в синтез-газ ($\text{CO}-\text{H}_2$) в стационарном СВЧ-разряде атмосферного давления [5]. С помощью СВЧ-пиролиза также синтезируют высокочистые оксиды и нитриды различных элементов.

Сегодня наиболее дешевыми и доступными источниками СВЧ-энергии, которые могут широко использоваться в лабораторных экспериментах, являются магнетроны бытовых микроволновых печей, освоенные в массовом производстве.

Цель данной работы — определение параметров и состава плазмы в факеле СВЧ-горелки в процессе пиролиза углеводородов методом эмиссионной спектроскопии, и в частности определение газовой температуры плазмы.

Экспериментальная установка

Эксперименты проводились на экспериментальной установке, конструкция которой подробно описана в [3].

Установка состоит из герметичной камеры для изоляции плазмохимических процессов от участия в них атмосферы. Внутри камеры через уплотнение введена коаксиальная СВЧ-линия, соединенная с волноводным преобразователем и заканчивающаяся соплом, над которым зажигается плазменный факел. В качестве источника СВЧ-излучения использовался магнетрон OM 75 P (31) от бытовой микроволновой печи с частотой 2,45 ГГц и постоянной мощностью ~ 700 Вт. Радиусы коаксиальной линии горелки: $a = 10$ мм, $b = 2,5$ мм. Газ поступал в центральную трубку коаксиальной линии горелки через натекаТЕЛЬ. Внутри сопла помещен тонкий капилляр для подачи в плазму факела жидких сред, диспергируемых струей спектрально чистого аргона в качестве рабочего газа. Расход аргона при атмосферном давлении составлял $94 \text{ см}^3/\text{с}$. Керосин ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}$) подмешивался в струю аргона с помощью устройства инъекции. При этом расход керосина составлял $3,65 \text{ мг/с}$. Пиролиз пропана в струе аргона с тем же расходом проводился при соотношении концентраций $\text{Ar} : \text{C}_3\text{H}_8 = 98 : 2$. Характерные размеры факела в данном эксперименте составляли ~ 1 см по длине и $\sim 0,2-0,3$ см по диаметру.

Спектральные измерения проводились с помощью монохроматора МДР-41 и регистрирующего устройства на основе ПЗС-матрицы фирмы Toshiba, АЦП и компьютера. Монохроматор является прибором высокого разрешения и предназначен для выделения монохроматического излучения в широком спектральном диапазоне. В данной работе использовалась дифракционная решетка с числом штрихов на миллиметр — 3000, рабочая область которой 200—500 нм и обратная линейная дисперсия — 1 нм/мм. Управление монохроматором осуществлялось с помощью компьютера. Калибровка спектра проводилась с помощью ртутной лампы по линиям ртути: 253,0; 365; 404,6; 435,8 нм.

Описание эксперимента

Измерения электронной температуры плазмы разряда вели в чистом аргоне по отношению интенсивностей спектральных линий. Оценку электронной температуры осуществляли по отношению интенсивностей двух линий (487,93 и 366,96 нм) [6—8]. Температура электронов составила около 1,5 эВ. Нужно иметь в виду, что определение температуры электронов указанным методом не всегда является точным и может давать большой разброс.

Для определения газовой температуры в процессе пиролиза керосина (пропана) в аргоновом факеле были получены сравнительные спектры аргона с примесями и чистого аргона.

На спектре плазмы в случае пиролиза керосина (рис. 1) видны интенсивные канты полос $\text{C}_2: {}^3\text{P} \rightarrow {}^3\text{P}$ с длинами волн 432,6; 469,76; 471,5; 473,7 нм и полос $\text{CN}: {}^3\Delta \rightarrow {}^3\text{P}$ с длинами волн 431,2 и 431,5 нм, которых нет в спектре аргона.

При добавлении в аргон примеси пропана на спектрах плазмы видны линии атомарного водорода H_β на

длине волны 486,1 нм и полосы C_2 , $^3P \rightarrow ^3P$ на 423,6 и 436,52 нм, представленные на рис. 2, которых также нет в плазме аргона.

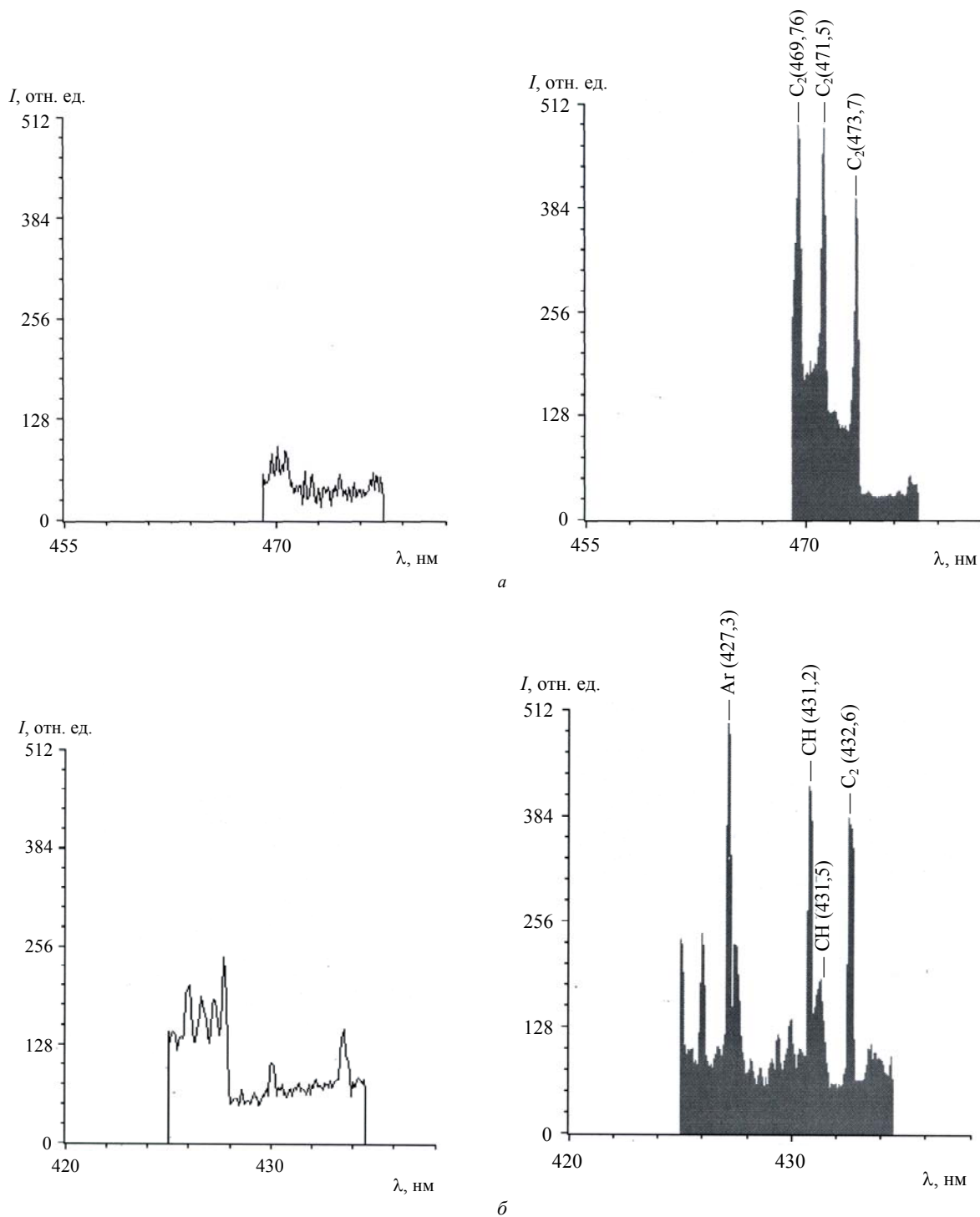


Рис. 1. Фрагменты спектров:
 а — вблизи длины волны 470 нм аргона (слева) и аргона с примесью керосина (справа); б — вблизи длины волны 430 нм аргона (слева) и аргона с примесью керосина (справа)

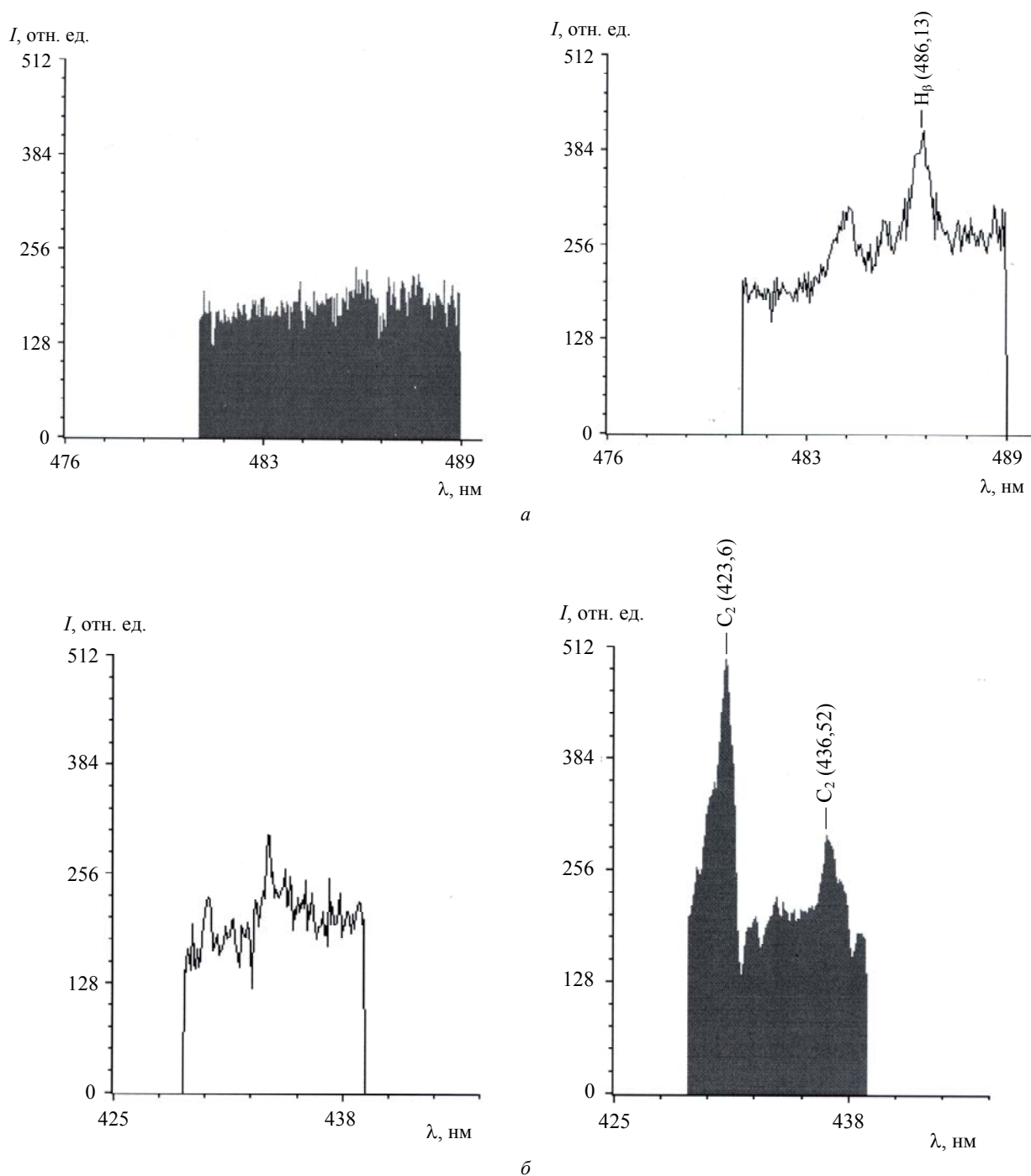


Рис. 2. Фрагменты спектров:

a — вблизи длины волны 480 нм аргона (слева) и аргона с примесью пропана (справа); *б* — вблизи длины волны 430 нм аргона (слева) и аргона с примесью пропана (справа)

Обсуждение результатов эксперимента

Плазма в факеле СВЧ-разряда является термонеравновесной: электронная температура и газовая температура различны. Поскольку обмен энергией между электронами и тяжелыми частицами плазмы и газа слабый, пропорциональный отношению их масс m/M , тепловое равновесие электронов и тяжелых частиц устанавливается в общем случае при различных значениях температур T_e и T_g , соответственно. Ввиду того что процессы ионизации, рекомбинации и возбуждения атомов (мо-

лекул) из основного состояния более медленные, чем процессы отрыва электронов с верхних уровней и обратные процессы их захвата на верхние уровни [1], между свободными электронами и заселенностью верхних уровней атомов устанавливается автономное равновесие, приводящее к отрыву электронной температуры от газовой. Согласно [1], между концентрацией свободных электронов n_e плазмы ($n_e = n_+$) и электронной температурой существует связь, даваемая уравнением

$$\frac{n_e n_+}{N_n} = \frac{g_+}{g_a} A T_e^{3/2} \exp\left(-\frac{I_n}{k T_e}\right),$$

полученным из комбинации уравнений Саха и Больцмана отдельно для электронов. Здесь N_n — равновесная плотность атомов в n -м квантовом состоянии; I_n — потенциал ионизации атома из этого состояния; $g_+ = 6$ и $g_a = 1$ — статистические веса иона и атома аргона.

Распределение заселенности уровней в данном случае неизвестно, поэтому можно сделать лишь грубую оценку предельной концентрации $n_{e \max}$ по измеренной температуре, $T_e = 1,5$ эВ, считая $N_n = N_0$, где N_0 — полная концентрация тяжелых частиц. Так как внутри факела устанавливается газовое равновесие с окружающей атмосферой, $N_0 T_g = N T$, концентрация тяжелых частиц в факеле оказывается на порядок ниже. Максимальная оценка электронной концентрации составляет $n_{e \max} \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Оценка концентрации электронов, проведенная ранее в [3] для условий данного эксперимента из соображений достижения оптимальной проводимости для согласованной передачи СВЧ-мощности из коаксиального фидера в факел с известными размерами, составляет $n_e \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Это говорит о том, что заселенность верхних уровней атомов не превышает 1 %.

В [9] был поставлен эксперимент по наблюдению перехода плазмы из равновесного состояния в неравновесное под действием электрического поля. В этом эксперименте спектроскопическим методом измерялась температура электронов однородной стационарной плазмы аргона при атмосферном давлении в зависимости от напряженности приложенного электрического поля (внешнее магнитное поле отсутствует). Газовая температура аргона оставалась постоянной на уровне $T_g = 2000$ К. Показано, что при полях $E > 2$ В/см температура электронов начинает резко расти, нарушая тепловое равновесие с температурой газа, и при $E > 6$ В/см достигает 3400 К.

Электрическая напряженность СВЧ-поля в факеле в нашем эксперименте достигает гораздо больших значений — $E \sim 500$ В/см, что должно приводить и к большому различию температур T_e и T_g .

Температура газа является определяющей характеристикой плазмохимических процессов, ее измерение — важная задача в термонеравновесной плазме.

В основу предлагаемого метода определения газовой температуры в плазме факела положено то обстоятельство, что продукты пиролиза различных химических соединений могут служить маркерами температуры их образования. В качестве температурной шкалы для T_g была использована известная зависимость равновесного состава системы С—Н от температуры, полученная при крекинге метана CH_4 [10] и представленная на рис. 3.

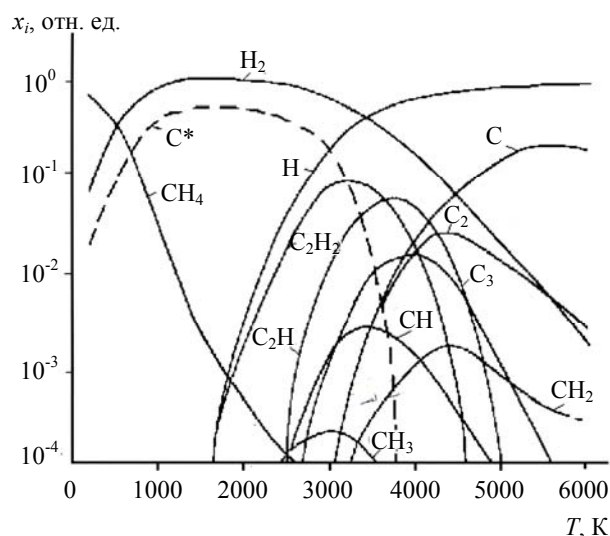


Рис. 3. Равновесный состав системы С—Н в зависимости от температуры при соотношении С : Н = 1 : 4 и давлении 10^5 Па [10]

Крекинг углеводорода с ростом T_g проходит стадии с образованием различных радикалов. Исключим из рассмотрения низкотемпературный крекинг CH_4 на молекулярный водород и углерод в виде сажи. При температуре около 2000 К первыми радикалами системы С—Н будут атомарный водород Н и ацетилен C_2H_2 , концентрация которых с дальнейшим ростом температуры резко возрастает. Но уже при переходе через 2500 К (температура полного распада метана) появляются новые радикалы CH , C_2H , CH_3 и C_3 , количество которых растет с дальнейшим ростом T_g . Начиная с 3000 К появляется значительное количество одноатомного и с 3500 К — двухатомного углерода. При температуре свыше 3500 К двухатомный углерод C_2 и CH достигают своих максимальных концентраций, при этом содержание C_2 в системе близко к содержанию ацетилена C_2H_2 .

По наличию интенсивных полос C_2 и CH в спектре факела при пиролизе керосина и пропана можно сделать вывод о том, что средняя температура газа в факеле горелки согласно представленной на рис. 3 зависимости равновесного состава системы С—Н составляет не менее 3000—3500 К.

Полученный результат не противоречит данным экспериментальной работы [11], посвященной измерению газовой температуры в аргоновом факеле, горящем в воздушной атмосфере. В [11] были использованы спектральный и контактные методы измерения с помощью пробных тел. Параметры СВЧ-источника и разряда идентичны нашим (СВЧ-мощность 700 Вт, частота 2,45 ГГц). Температура газа T_g определялась путем сравнения измеряемого спектра плазмы факела со спектром планковского излучателя. Измерения показали максимальную температуру у сопла ~ 5000 К и ~ 3000 К — на 1 см выше сопла. Авторы [11] приходят к выводу, что методика измерения излучательной температуры T и отождествление ее с газовой температурой T_g оправданны, поскольку измерения температуры факела вблизи сопла контактным методом с введением микрочастиц показали расхождение в тем-

пературе не более 1000 К. Авторы признают, что экзотермическая реакция окисления вольфрама (горение) в окружающей атмосфере может искажать измерения температуры T_g , тем больше, чем дальше от сопла. Введение керамического зонда также искажает данные, занижая в этом случае температуру газа, так как через теплопроводность снижает температуру в слоях контактирующего с ним газа.

Предложенный в нашей работе спектральный метод определения температуры газа по продуктам пиролиза не является контактным и не вносит искажений в параметры плазмы факела при введении малых концентраций примеси вещества идентификатора.

Л и т е р а т у р а

1. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. — М.: Наука, 1987. — 592 с.
2. Пионер Г. Нагрев энергией сверхвысоких частот: Пер. с англ. — М.: Энергия, 1968. — 312 с.
3. Власов Д. В., Сергейчев К. Ф., Сычев И. А. // Физика плазмы, 2002. Т. 28. № 5. С. 1—9.
4. Пархоменко В. Д. и др. Плазмохимическая технология. — Новосибирск: Наука, 1991. — 392 с.
5. Бархударов Э. М., Грицинин С. И., Дрейден Г. В. // Физика плазмы, 2004. Т. 30. № 5. С. 1—11.
6. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров: Пер. с англ./ Под ред. С. Л. Мандельштама и М. Н. Аленцева. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. — 240 с.
7. Зайдель А. Н. и др. Таблицы спектральных линий. — М.: Госизд—во физ.-мат. лит-ры, 1962. — 640 с.
8. Ельшиевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. — М., 2001. — 894 с.
9. Cool T. A., Zukoski E. E. Phys. Fluids, 1966. V. 9. P. 788.
10. Использование плазмы в химических процессах/ Под ред. Р. Ф. Баддура, Р. С. Тимминса. — М.: Мир, 1970. — 256 с.
11. Бархударов Э. М., Грицинин С. И. и др. // Физика плазмы, 2004. Т. 30. № 6. С. 575—585.

Статья поступила в редакцию 18 июля 2006 г.

Gas temperature definition at the hydrocarbons pyrolysis in the microwave plasma torch

A. V. Antonov, D. V. Vlasov, N. A. Lukina, K. F. Sergeichev

A. M. Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The experiments on the hydrocarbon (kerosene and propane) species pyrolysis in the microwave plasma torch in argon are presented. The pyrolysis products are identified on spectra lines from by the emission spectroscopy method. From the comparison of the experimental data on the hydrocarbon pyrolysis with the known data on the equilibrium contents of C—H fractions in methane depending on the temperature it was defined the argon temperature in the microwave torch, which was more 3000 K. The electron temperature measured by the method comparable intensities of argon spectral lines was ~1,5 eV.