

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ

УДК 534.86

АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В УГЛЕРОД

© 2008 г. А. И. Пушкарев, Р. В. Сазонов

ФГНУ НИИ Высоких напряжений

634050 Томск, пр. Ленина 2а

e-mail: aipush@mail.ru

Поступила в редакцию 1.02.07 г.

PACS: 43.60.Bf

Переработка природного и попутного углеводородного газа является наиболее важной задачей современной химии газов. Получение водорода из метана перспективно для водородной энергетики и интенсивно исследуется в последние годы, в том числе с применением плазмохимических методов [1]. Один из перспективных способов получения водорода – разложение метана на углерод и водород. При переработке метана важно оперативно и с высокой точностью контролировать степень его конверсии. Стандартные методы (масс-спектрометрия, хроматография, анализ спектров излучения и др.) позволяют измерять полный состав продуктов переработки, но требуют сложного и дорогостоящего оборудования, времени для проведения замеров и обработки результатов анализа.

При поглощении энергии импульсного источника возбуждения (СВЧ – разряд, электронный пучок, газовый разряд и др.) в замкнутом плазмохимическом реакторе в результате радиационно-акустического эффекта [2] образуются акустические колебания, обусловленные неоднородностью возбуждения (и соответственно нагрева) реагентных газов. Измерение параметров звуковых волн не требует сложного оборудования, но дает информацию о химических процессах, протекающих в плазмохимическом реакторе.

Эксперименты проводились на импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [3, 4] с параметрами: ускоряющее напряжение 350–500 кВ, длительность импульса на полувывоте 60 нс, суммарная кинетическая энергия электронов в импульсе до 250 Дж. В экспериментах использовали реактор длиной 39 см и внутренним диаметром 14.5 см. Регистрацию сигнала с пьезодатчика проводили при помощи осциллографа Tektronix 3052B (500 МГц, 5×10^9 отсч./с).

Тестовые измерения выполнены на инертном газе (аргоне), чтобы предотвратить вклад химических превращений под действием электронов

пучка в изменение частоты звуковых волн. При измерении пьезодатчиком давления в реакторе мы регистрировали стоячие звуковые волны после инъекции электронного пучка. Электрический сигнал с пьезодатчика превышал 0.2 В и не требовал дополнительного усиления. Характерная осциллограмма сигнала приведена на рис. 1. На этом рисунке приведен частотный спектр, полученный Фурье-преобразованием сигнала с пьезодатчика. Выполненные измерения показали, что в наших экспериментальных условиях погрешность измерения резонансной частоты звуковых волн не превышает 1.5 Hz. При измерении спектра звуковых волн в реакторе, имеющем разную температуру по объему, профиль спектра расширяется. Но это не снижает точность измерения резонансной частоты для данной гармоники.

Расчет резонансной частоты звуковых волн ведем по формуле [5, 6]:

$$f_n = \frac{n}{2l} \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}, \quad (1)$$

где n – номер гармоники, l – длина реактора, R – универсальная газовая постоянная, T , γ и μ – температура, показатель адиабаты и молярная масса газа в реакторе.

Важно отметить, что резонансная частота звуковых волн не зависит от давления газа в реакторе, а в случае химических превращений изменяется только при фазовых переходах исследуемого газофазного соединения (образования твердых или жидких продуктов) [5, 6].

Из соотношения (1) видно, что частота звуковых волн зависит от температуры газа в реакторе, поэтому температуру также необходимо контролировать. Определим, с какой точностью необходимо измерять температуру, чтобы погрешность измерения степени конверсии из-за ее изменения не превышала погрешности из-за измерения частоты. Для первой гармоники поперечных звуковых волн в аргоне ($\gamma = 1.4$, $\mu = 40$,

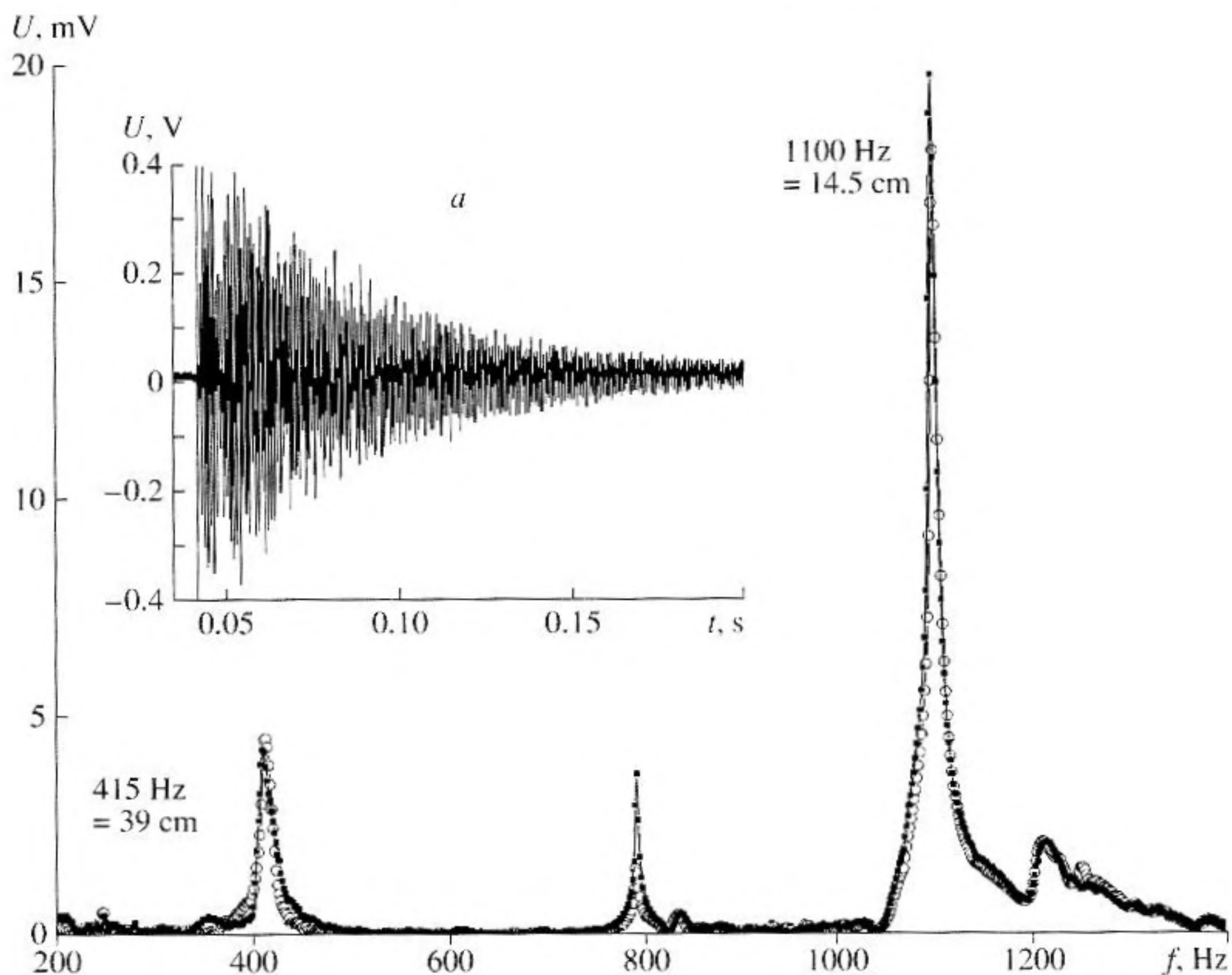


Рис. 1. Осциллограмма сигнала с пьезодатчика (а) и его спектр. 415 Hz соответствуют продольным звуковым волнам, 1100 Hz – поперечным.

$l = 0.145$ м, $n = 1$) получим из (1), что $f_{зв} = 64.2(T)^{0.5}$. Эта зависимость показана на рис. 2 (кривая 1).

Расчетная зависимость резонансной частоты поперечных звуковых волн от температуры для диапазона температур 300–350 К аппроксимируется зависимостью $f = 570 + 1.8T$. Отсюда следует, что при точности измерения частоты звуковых волн 1.5 Hz необходимо контролировать температуру газа с точностью 0.8 градуса.

Для многокомпонентных газовых смесей при расчете частоты звуковых колебаний нужно учитывать весовой коэффициент каждой компоненты газовой смеси и расчет вести по формуле [4, 5]:

$$f_{зв} = \frac{\sqrt{RT} \sqrt{\sum_i \gamma_i P_i}}{2l \sqrt{\sum_i \mu_i P_i}}, \quad (2)$$

где γ_i, μ_i, P_i – соответственно показатель адиабаты, молярная масса и парциальное давление i -й компоненты.

Для реакции пиролиза метана ($\text{CH}_4 = 2\text{H}_2 + \text{C}$) убыль метана на величину ΔP приведет к образованию $P_i = 2\Delta P$ водорода. Степень конверсии ме-

тана равна отношению ΔP к начальному давлению газа в реакторе. Тогда из соотношения (2) получим

$$f_{зв} = \frac{\sqrt{RT} \sqrt{\gamma_1(1-\alpha) + 2\gamma_2\alpha}}{2l \sqrt{\mu_1(1-\alpha) + 2\mu_2\alpha}}, \quad (3)$$

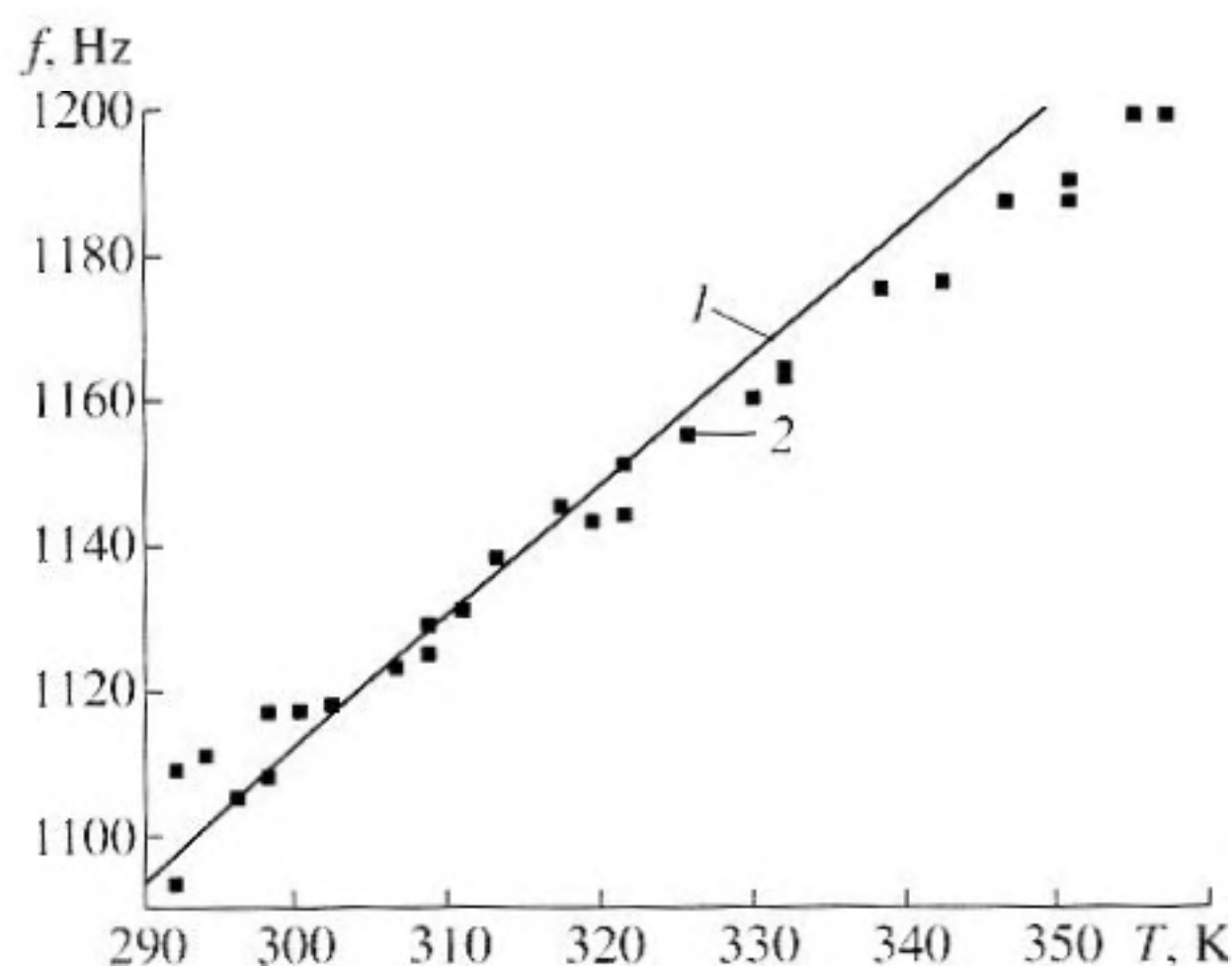


Рис. 2. Зависимость резонансной частоты поперечных звуковых волн от температуры реактора: 1 – расчет, 2 – экспериментальные данные.

где γ_1 и μ_1 – показатель адиабаты и молярная масса метана, γ_2 и μ_2 – показатель адиабаты и молярная масса водорода.

Для реактора с внутренним диаметром 14.5 см степень конверсии метана пропорциональна резонансной частоте поперечных звуковых волн в реакторе с коэффициентом 0.06%/Hz при степени конверсии до 20%. При точности измерения частоты звуковых волн 1.5 Hz и температуры 0.8 градуса разработанная методика позволяет контролировать степень конверсии метана в углерод с точностью 0.1%. Из уравнения (3) можно получить, что при уменьшении диаметра реактора резонансная частота поперечных звуковых волн увеличивается и увеличивается точность измерения конверсии метана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика предназначена для оперативного контроля хода технологического процесса и может быть использована также и для контроля процессов восстановления галогенидов различных соединений. Фторидные соединения широко используются в технологических переделах производства редкоземельных металлов, изотопного обогащения. При восстановлении галогенидов образуются соединения с высокой химической активностью (F_2 , HF, HCl и др.). При регистрации звуковых волн не требуется доступ в зону реакции, что предотвращает разрушение диагностического оборудования, используемого в других методах измерения продуктов химического процесса. Данный метод дает среднее значение

степени конверсии по объему реактора, что позволяет избежать погрешности, связанной с локальностью отбора пробы, присущей другим методам. Время измерения и обработки сигнала не превышает 0.2 с, что позволяет разработанный метод использовать в системах автоматизированного управления технологическим процессом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 06-08-00147.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низко-температурной плазме. Новосибирск: Наука, 2006. 226 с.
2. Лямшев Л.М. Радиационная акустика. М.: Физматлит-Наука, 1996. 302 с.
3. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И., Карпузов С.Б., Кондратьев Н.А., Гончаров Д.В. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 3. С. 130–134.
4. Remnev G.E., Furman E.G., Pushkarev A.I., Kondratiev N.A., Goncharov D. V. High-current pulsed accelerator with matched transformer: construction and exploitation characteristics // IEEE Transactions on fundamentals and materials. 2004. V. 124. № 6. P. 491–495.
5. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Ремнев Г.Е. Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акуст. журн. 2002. Т. 48. № 2. С. 260–265.
6. Пат. 2215799 РФ, МПК⁷ C22B 5/00. Способ контроля изменения фазового состава газовой смеси в замкнутом реакторе / Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пушкарев М.А. Заявлено 04.03.2002. Опубл. 10.11.2003, Бюл. № 31.

Acoustic Method of Monitoring the Conversion of Methane into Carbon

A. I. Pushkarev and R. V. Sazonov

Research Institute of High-Voltage Equipment, Tomsk Polytechnical University,
pr. Lenina 2a, Tomsk, 634050 Russia
e-mail: aipush@mail.ru