

О РОЛИ АЦЕТИЛЕНА КАК ПРОДУКТА ПИРОЛИЗА ИСХОДНОГО ТОПЛИВА В МЕХАНИЗМАХ СИНТЕЗА БЕНЗ(А)ПИРЕНА

Матвеев С.Г.

Самарский государственный аэрокосмический университет

Современные методы моделирования процессов горения базируются на подробных кинетических схемах, включающих несколько сотен элементарных реакций, описывающих превращение топлива и окислителя в продукты сгорания. Из литературных источников [1-5] известны сравнительно полные наборы элементарных реакций, образующие механизмы окисления алифатических углеводородов с числом атомов углерода в молекуле $C_1 - C_4$. Для более тяжелых топлив на этапе их пиролиза применяются системы глобальных реакций [6]. Сравнение результатов численного моделирования с экспериментальными данными позволяет сделать вывод, что кинетические схемы окисления «легких» углеводородов с высокой степенью достоверности описывают реальные процессы горения, в том числе, образование оксидов азота (NO_x) и других азотосодержащих соединений [5].

Вместе с тем, анализ предлагаемых кинетических схем показывает, что в них практически не учитывается возможность образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), всегда присутствующих в продуктах сгорания богатых топливовоздушных смесей (ТВС) с коэффициентом избытка воздуха $\alpha < 0,6$ [7]. С одной стороны, это связано с тем, что концентрации ПАУ в продуктах сгорания находятся на уровне микродоз и существенным образом не влияют на основные характеристики процессов горения. С другой стороны, большой спектр этих соединений и сложность кинетических механизмов их синтеза не позволяют с достаточной достоверностью описать образование ПАУ на уровне элементарных реакций.

Учитывая особую экологическую опасность отдельных групп ПАУ, обладающих сильным канцерогенным и мутагенным воздействиями на живые организмы (в частности индикатора канцерогенных углеводородов – бенз(а)пирена (БП)), а также роль этих соединений как промежу-

точных веществ в системе химических реакций, приводящих к появлению сажи, возникает необходимость в дополнении существующих кинетических схем окисления углеводородов реакциями, описывающими синтез ПАУ. По-видимому, наиболее реальными шагами в этом направлении является описание процессов образования ПАУ на основе глобальных реакций. Для разработки адекватной структуры которых и определения соответствующих констант требуется проведение детальных экспериментальных исследований. В настоящей работе проанализированы механизмы синтеза ПАУ на примере образования бенз(а)пирена ($C_{20}H_{12}$) и представлены результаты соответствующих экспериментов.

Теоретические исследования закономерностей образования БП проводились по двум направлениям. С одной стороны, на основе отдельных экспериментальных данных и общих представлений о механизмах протекания химических реакций были предложены гипотетические схемы синтеза БП [8-11], с другой стороны, с помощью термодинамического расчета анализировались равновесные значения концентраций отдельных компонентов продуктов сгорания, участие которых в механизмах образования БП считалось наиболее вероятным [12].

В одной из первых работ по данной проблеме Г.М.Беджер выделяет следующие предпосылки для образования БП [8]. При температурах порядка 1000К обычные углерод-углеродные (C-C) и углерод-водородные (C-H) связи могут разрываться с образованием свободных радикалов, в то время как ароматическое кольцо остается относительно устойчивым. В результате, насыщенные углеводороды с длинной цепью и их радикалы, входящие как заместители в ароматические соединения легко распадаются на фрагменты, имеющие характер свободных радикалов, способных к последующему синтезу. На основе этих выводов в работе [8] предложена схема синтеза БП, в которой на первом этапе непредельные алифатические углеводороды с наличием двойных или тройных связей (C_2H_2 – ацетилен, C_4H_6 – дивинил), являющиеся либо непосредственно топливом, либо продуктами пиролиза исходного топлива, претерпевают процесс удлинения цепи, приводящей к образованию промежуточного соединения с углеродным скелетом C_6-C_4 (рис.1). Два таких фрагмента могут образовывать в результате циклизации и дегидрирования (при повышенных температурах) молекулу БП.

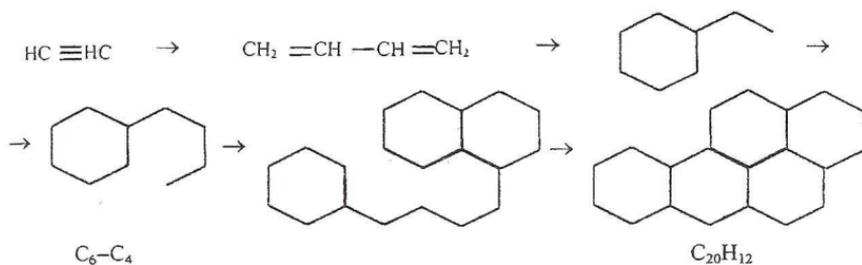


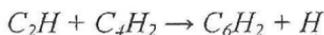
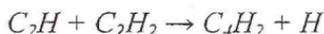
Рис.1 Схема образования бенз(а)пирена по Г.М.Беджеру [8]

В работе [9] описана схема образования БП, предложенная С.К.Рейем и Р.Лоним. Она основана на превращении ацетилена в бирадикал цетилена:

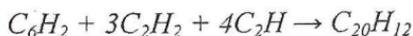


с последующим удлинением цепи, реакциями циклизации и полимеризации.

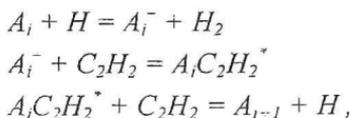
В работе Н.В.Лаврова с соавторами [9] высказано предположение, что бенз(а)пирен (и другие ПАУ) могут быть рассмотрены как один из этапов образования сажи. При этом, вначале из ацетилена по радикально-цепному механизму образуется молекула триацетилена:



Одновременно, в процессе реагирования C_2H_2 превращается в бирадикал ацетилена ($-\text{HC} = \text{CH}-$) и сложный радикал с тремя свободными валентностями ($-\text{HC} = \text{C} \equiv$). Далее, триацетилен, легко вступающий в реакцию полимеризации, может образовать полирадикал, представляющий собой зародыш сажи. Его рост происходит за счет присоединения углеводородных соединений C_2H_2 и C_2H до формирования молекулы БП. Суммарное уравнение можно представить в виде:



В работе [10] образование ПАУ (в том числе и БП) описано цепочкой реакций полимеризационного типа:



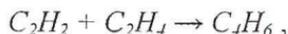
где A_i – ароматическая молекула, содержащая i ароматических колец; A_i^- – ароматический радикал, образующийся при отрыве атома H от A_i ; $A_iC_2H_2^*$ – радикал, образующийся в результате присоединения C_2H_2 к A_i^- .

Авторами работы [11] на основе анализа карбеного механизма пиролиза ацетилена, с учетом принятых допущений получено модельное дифференциальное уравнение для концентрации бенз(а)пирена:

$$\frac{d[C_{20}H_{12}]}{dt} = k_1[C_2H_2]^m - k_2[C_2H_2]^n[C_{20}H_{12}],$$

где первое слагаемое правой части описывает образование БП из C_2H_2 , второе слагаемое – переход БП в более тяжелые ПАУ; константы k_1 и k_2 – определяются из эксперимента, а показатели степени имеют порядок: $m \sim 5$, $n \sim 2$ и уточняются опытными данными.

В работе [12] сделана попытка рассмотрения условий образования БП на основе термодинамических расчетов равновесных составов. Во внимание приняты компоненты реакций, участвующие как в механизме Н.В.Лаврова[9], так и Г.М.Беджера[8]. Результаты расчетов показали, что влияние температуры на концентрации C_2H_2 и C_2H_4 качественно согласуются с ее влиянием на бенз(а)пирен. Участие радикалов CH , CH_2 , C_2H , CH_3 термодинамически вероятно лишь при повышенных температурах и коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 0,7 \dots 0,9$. Поэтому, делается вывод, что в начальных стадиях образования БП вероятно участие C_2H_2 и C_2H_4 в соответствии со следующей реакцией образования дивинила:



которая может протекать при относительно низких температурах (до 1650К). Не отрицая важности полученных в работе [12] результатов, заметим, что анализ равновесных составов справедлив для условий сжигания топлив в области $\alpha \sim 1,0$ с достаточно большими временами пребывания. В реальных условиях горения концентрация углеводородных и других соединений существенно отличается от равновесной, поэтому

выводы, сделанные на основе термодинамических расчетов становятся некорректными.

Таким образом, анализ предлагаемых различными авторами схем и механизмов синтеза бенз(а)пирена показывает, что интенсивность образования ПАУ (в том числе и БП) при горении «богатых» топливовоздушных смесей существенным образом зависит от концентрации ацетилена в продуктах пиролиза исходного топлива. Поэтому, получение опытных данных по влиянию начальной концентрации ацетилена в исходной ТВС на интенсивность образования канцерогенных ПАУ необходимо как для проверки, так и для модернизации существующих моделей.

Исследование динамики синтеза БП осуществлялось при горении предварительно подготовленных ТВС в прямоточной цилиндрической камере сгорания со стабилизацией пламени на плоской решетке. Схема экспериментальной установки представлена на рис.2. В качестве топлива использовались метан (CH_4) и пропан (C_3H_8); как в чистом виде, так и с добавками ацетилена (C_2H_2) в количестве 5...20% от общего массового расхода топлива. Окислителем являлся воздух, обогащенный кислородом в количестве 31% от общего массового расхода окислителя. Состав ТВС в камере сгорания оценивался коэффициентом избытка воздуха (α) и поддерживался для всех опытов на уровне $\alpha \cong 0,40$. Эксперименты проводились при атмосферном давлении и температуре ТВС на входе в

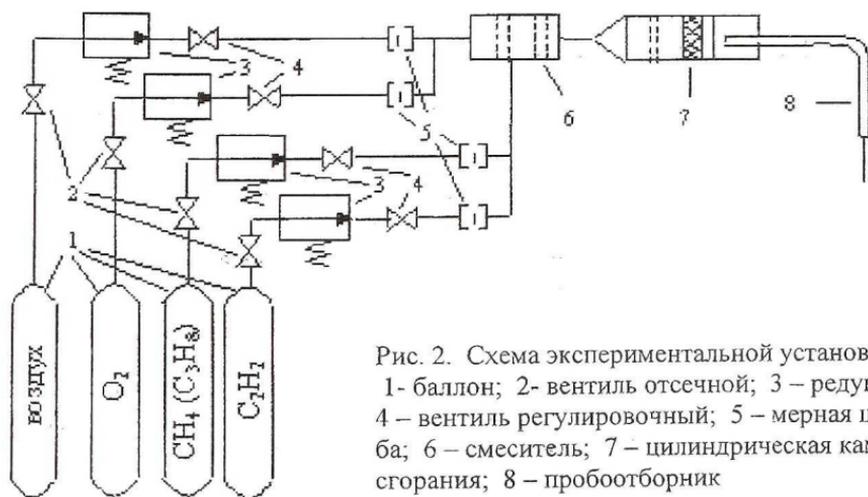


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:
1- баллон; 2- вентиль отсекающий; 3 – редуктор;
4 – вентиль регулировочный; 5 – мерная шайба; 6 – смеситель; 7 – цилиндрическая камера сгорания; 8 – пробоборник

камеру сгорания – 295К. Число Рейнольдса, рассчитанное с учетом состава продуктов сгорания и температуры горения, поддерживалось для всех режимов на уровне $Re = 250...350$, что обеспечивало ламинарное горение предварительно подготовленной ТВС.

Для измерения концентрации БП ($C_{БП}$, $мкг/м^3$) пробы отбирались по оси камеры сгорания охлаждаемым точечным пробоотборником со специальными фильтрующими элементами. Методика отбора, подготовки к анализу и анализа проб продуктов сгорания для определения концентрации БП изложена в работе [7]. В результате проведенных исследований установлено, что при горении метано-воздушных смесей ($\alpha \cong 0,40$) максимальные концентрации БП достигают $C_{БП}^{max} = 1100...1200 мкг/м^3$ при времени пребывания продуктов сгорания за фронтом пламени $\tau \cong 30 мс$ (рис.3, график 1). В дальнейшем ($\tau > 30 мс$) происходит снижение $C_{БП}$ за счет перехода бенз(а)пирена в более тяжелые ПАУ и поглощения сажистыми частицами. Добавка ацетилена (C_2H_2) в исходное топливо приводит к уменьшению времени достижения $C_{БП}^{max}$ по длине камеры сгорания в 2 раза (рис.3, графики 2-5). При этом интенсивность образования и уровень максимальных концентраций этого канцерогенного ПАУ резко возрастают. Полученные экспериментальные данные в целом согласу-

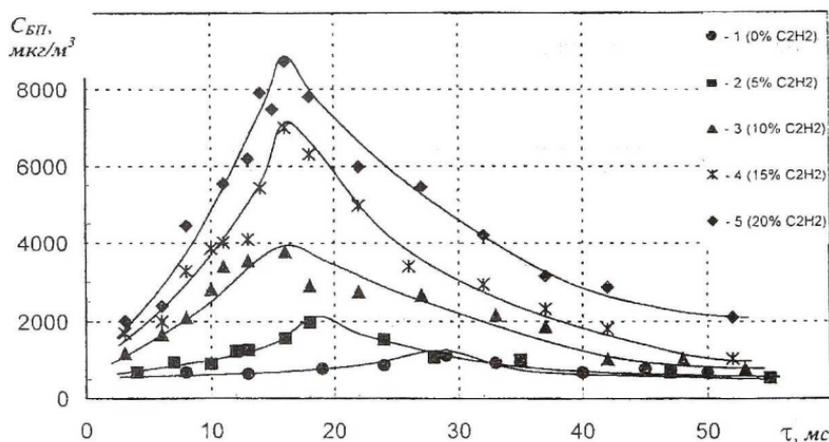


Рис.3 Изменение $C_{БП}$ по времени при горении предварительно подготовленной ТВС ($\alpha=0,4$; $T_0=295К$; $P_0=0,1МПа$), топливо: CH_4 с добавками C_2H_2 : 1 – $CH_4(100\%)+C_2H_2(0\%)$; 2 – $CH_4(95\%)+C_2H_2(5\%)$; 3 – $CH_4(90\%)+C_2H_2(10\%)$; 4 – $CH_4(85\%)+C_2H_2(15\%)$; 5 – $CH_4(80\%)+C_2H_2(20\%)$

ются с изложенными выше механизмами синтеза БП, в которых начальный этап образования ПАУ напрямую связан с концентрацией ацетилена в продуктах горения «богатых» ТВС. Действительно, при окислении метана (без добавок C_2H_2) ацетилен образуется в результате пиролиза исходного топлива, а синтез ПАУ в дальнейшем определяется процессами пиролиза ацетилена. Поэтому, интенсивность образования БП относительно низкая, а время достижения $C_{БП}^{max}$ наибольшее для данной серии опытов. Добавка C_2H_2 в исходное топливо приводит к увеличению концентрации ацетилена еще на этапе поступления свежей ТВС в зону реакции. В результате этого, значительно увеличивается интенсивность синтеза БП, а время достижения $C_{БП}^{max}$ сокращается.

Аналогичные данные получены и при горении предварительно подготовленных пропано-воздушных смесей (рис.4, график 1). Здесь, увеличение $C_{БП}^{max}$ до 6400...6600 $мкг/м^3$ по сравнению с метано-воздушными ТВС (рис.3, график 1) объясняется тем, что в результате пиролиза пропана образуется больше C_2H_2 , последнее подтверждается хроматографи-

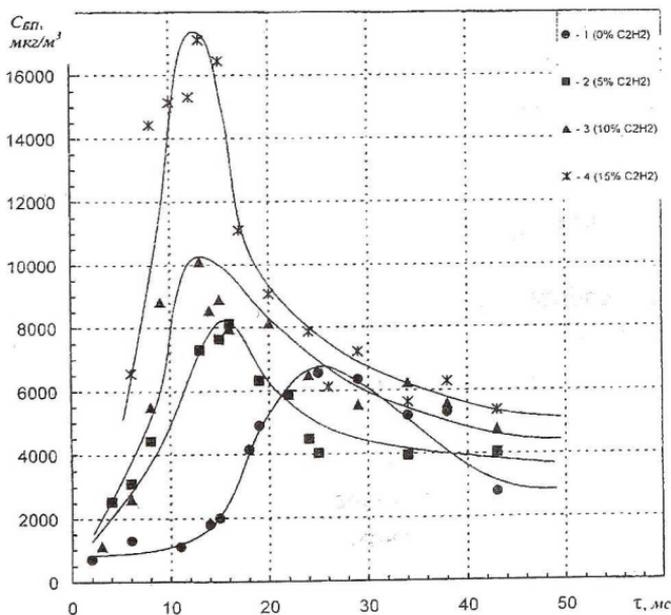


Рис.4 Изменение $C_{БП}$ по времени при горении предварительно подготовленной ТВС ($\alpha=0,4; T_0=295K; P_0=0,1MPa$):
топливо: C_3H_8 с добавками C_2H_2 : 1 – $C_3H_8(100\%)+C_2H_2(0\%)$;
2 – $C_3H_8(95\%)+C_2H_2(5\%)$; 3 – $C_3H_8(90\%)+C_2H_2(10\%)$;
4 – $C_3H_8(85\%)+C_2H_2(15\%)$

ческим анализом продуктов сгорания. При добавках ацетилена в исходное топливо (рис.4, графики 2-4), как и в предыдущем случае, наблюдается резкое увеличение интенсивности синтеза БП и сокращение времени достижения $C_{БП}^{max}$

Рассматривая ПАУ (в том числе и БП) как один из этапов образования сажи [9], воспользуемся выводами, изложенными в работе [13], где показано, что склонность к дымообразованию зависит от молекулярной структуры топлива (при определяющей роли содержания в топливе водорода) и возрастает при уменьшении доли водорода. Однако, там же [13] отмечается, что при сжигании топлив, содержавших высокие концентрации ПАУ, выделялось значительно больше сажевых частиц, чем можно было ожидать, исходя из определяющей роли доли водорода в топливе. Аналогичные результаты получены в работе [14] и для выбросов канцерогенных ПАУ (на примере БП), в которой проведено исследование образования БП при горении предварительно подготовленных ТВС, причем в качестве топлив использовались смеси предельных алифатических углеводородов (парафинов) с ароматическими углеводородами. Авторами работы [14] установлено, что уровень выброса БП определяется, в первую очередь молекулярной структурой и количественным содержанием присутствующих в топливе ароматических углеводородов. В тоже время, для смесевых топлив из алифатических углеводородов (в работе [14] исследовались только углеводороды парафинового ряда) интенсивность синтеза ПАУ определяется в основном долей водорода в топливе.

В данной работе использовались смесевые топлива, состоящие только из алифатических углеводородов (CH_4 , C_3H_8 , C_2H_2), однако, если «базовые» топлива – метан и пропан являются представителями парафинов, то ацетилен характеризуется наличием тройной связи и наименьшей среди алифатических углеводородов долей водорода в молекуле. На рис.5 результаты опытов представлены в виде зависимости $C_{БП}^{max}$ от массовой доли водорода в смесевом топливе (H , % масс.). Полученные данные свидетельствуют, что уменьшение содержания водорода в топливе приводит к увеличению интенсивности образования БП, однако, как и в случае добавок ароматики в топливо (см. работу [14]), определяющее влияние оказывает добавка ацетилена (рис.5, графики 1 и 2). Из представленных данных видно, что для смесевых топлив ($CH_4 + C_2H_2$) и ($C_3H_8 + C_2H_2$) существенно изменяется уровень наклона графиков в сто-

рону более интенсивного нарастания концентрации БП при незначительном уменьшении доли водорода в топливе.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что при горении алифатических углеводородов интенсивность образования канцерогенных ПАУ (на примере: БП) в основном определяется концентрацией ацетилена в продуктах пиролиза

исходного топлива, что в целом соответствует изложенным выше моделям и схемам синтеза ПАУ. Полученные экспериментальные данные могут служить основой для уточнения моделей синтеза БП и входящих в них констант скоростей химических реакций. При этом, разработка подробных кинетических схем горения углеводородов должна сопровождаться тщательным анализом реакций отвечающих за образование или расходование ацетилена.

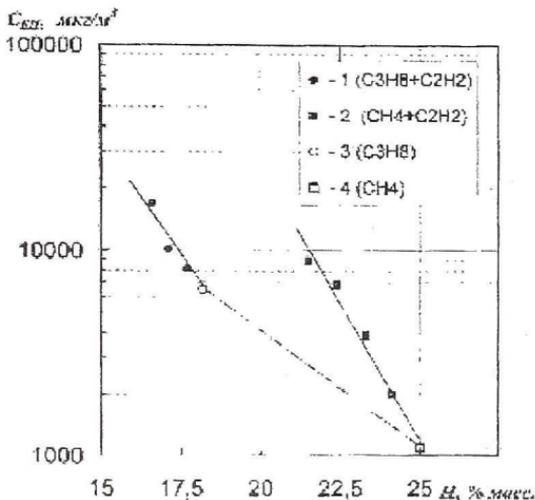


Рис. 5. Влияние содержания водорода в исходном топливе на $C_{БП}^{max}$ при горении предварительно подготовленных ТВС

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия горения / под ред. У. Гардинера. – М.: Мир, 1988. – 464с.
2. Stahl G., Warnatz J. Numerical Investigation of Time-Dependent Properties and Extinction of Methane- and Propane-Air Flamelets // Combustion and Flame. – 1991. – V.85, N.3/4. – Pp.285-299.
3. Leung K.M., Lindstedt R.P., Jones W.P. A Simplified Reaction Mechanism for Soot Formation in Nonpremixed Flames // Combustion and Flame. – 1991. – V.87, N.3/4. – Pp.289-305.
4. Варнац Ю. Моделирование процессов горения с помощью детальной кинетики элементарных реакций // Химическая физика. – 1994. – Т.13, №2. – С.3-16.
5. Даутов Н.Г., Старик А.М. К вопросу о выборе кинетической схемы при описании объемной реакции метана с воздухом // Кинетика и катализ. – 1997. – Т.38, №2. – С.207-230.

6. Аналитическая модель образования окиси азота в камере сгорания газотурбинного двигателя / Р. Робертс, Л. Ацето, Р. Коллрэк и др. // Ракетная техника и космонавтика. – 1972. – №6. – С.131-139.
7. Лукачев С.В., Матвеев С.Г. Современное состояние вопроса изучения закономерностей образования и выгорания бенз(а)пирена при сжигании углеводородных топлив // Вестн. СГАУ. Сер. Процессы горения, теплообмена и экология тепловых двигателей. Вып.1. – Самара: СГАУ, 1998. - С.39-63.
8. Беджер Г.М. Химические основы канцерогенной активности. – М.: Медицина, 1966. – 124с.
9. Лавров Н.В., Стасевич Н.Л., Комина Г.М. О механизме образования бенз(а)пирена // Доклады АН СССР. – 1972. – Т.206, №6. – С.1363-1366.
10. Герасимов Г.Я., Лосев С.А., Макаров В.Н. Моделирование образования токсичных веществ при горении углеводородных топлив в камерах сгорания // Химическая физика процессов горения и взрыва: Материалы XI Симпозиума по горению и взрыву. Том 2. – Черногоровка, 1996. – С.132-134.
11. Матвеев С.Г., Чечет И.В. Обоснование модели синтеза ПАУ на основе карбеного механизма пиролиза ацетилену // Проблемы и перспективы развития двигателестроения в Поволжском регионе: Докл. международной НТК 17-18 сентября 1997 г. – Самара: СГАУ, 1997. – Том 2. – С.218-224.
12. Ахмедов Р.Б., Цирульников Л.М. Технология сжигания горючих газов и жидких топлив. – Л.: Недра, 1984. – 238с.
13. Лефевр А. Процессы в камерах сгорания ГТД/ Пер.с англ. – М.: Мир, 1986. - 566с.
14. Матвеев С.Г., Орлов М.Ю., Чечет И.В. К проблеме выброса бенз(а)пирена при использовании топлив широкого фракционного состава // Вестн. СГАУ. Сер. Процессы горения, теплообмена и экология тепловых двигателей. Вып.1. – Самара: СГАУ, 1998. - С.263-269.

УДК 621.452.32

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА

Матвеев С.Г., Орлов М.Ю., Чечет И.В.

Самарский государственный аэрокосмический университет

В настоящее время в городской черте основными источниками загрязнения атмосферы являются автомобильный транспорт и теплоэнергетические установки бытового назначения, что объясняется снижением