

ДЕТАЛЬНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА САЖЕОБРАЗОВАНИЯ: СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ МЕТОДАМИ МОМЕНТОВ, СЕКЦИОННЫМ МЕТОДОМ И ДИСКРЕТНЫМ МЕТОДОМ ГАЛЕРКИНА*

Г. Л. Агафонов¹, П. А. Власов², О. Б. Рябиков³, В. Н. Смирнов⁴

Аннотация: Представлены результаты прямого сравнения детального кинетического моделирования процесса сажеобразования при пиролизе и окислении различных углеводородов численными методами моментов, секционным методом и дискретным методом Галеркина с результатами экспериментальных измерений в отраженных ударных волнах. Получено удовлетворительное совпадение результатов кинетических расчетов методом моментов и дискретным методом Галеркина по выходу сажи, среднему размеру частиц и полной концентрации частиц с результатами экспериментов. Впервые в расчетах по предложенному авторами единому кинетическому механизму сажеобразования получены детальные функции распределения частиц по размерам для всех исследованных в работе углеводородов. Полученные функции распределения имеют бимодальный вид. Мода мелких частиц характеризует образование зародышей и начало роста частиц сажи, а мода крупных частиц — поверхностный рост и коагуляцию частиц сажи.

Ключевые слова: окисление и пиролиз углеводородов; отраженные ударные волны; сажеобразование; детальное кинетическое моделирование

DOI: 10.30826/CE19120404

Литература

1. *Frenklach M., Wang H.* Size distribution and chemical composition of nascent soot formed in premixed ethylene flames // *P. Combust. Inst.*, 1991. Vol. 23. P. 1559–1566.
2. *Frenklach M., Wang H.* Detailed mechanism and modeling of soot particle formation // *Soot formation in combustion: Mechanisms and models of soot formation* / Ed. H. Bockhorn. — Springer ser. in chemical physics. — Berlin: Springer-Verlag, 1994. Vol. 59. P. 165–192.
3. *Colket M. B., Hall R. J.* Successes and uncertainties in modeling soot formation in laminar, premixed flames // *Soot formation in combustion: Mechanisms and models of soot formation* / Ed. H. Bockhorn. — Springer ser. in chemical physics. — Berlin: Springer-Verlag, 1994. Vol. 59. P. 442–468.
4. *Mauss F., Schafer T., Bockhorn H.* Inception and growth of soot particles in dependence on the surrounding gas phase // *Combust. Flame*, 1994. Vol. 99(3–4). P. 697–705.
5. *Kazakov A., Wang H., Frenklach M.* Detailed modeling of soot formation in laminar premixed ethylene flames at a pressure of 10 bar // *Combust. Flame*, 1995. Vol. 100. P. 111–120.
6. *Wang H., Frenklach M.* Detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // *Combust. Flame*, 1997. Vol. 110. P. 173–221.
7. *Kennedy I. M.* Models of soot formation and oxidation // *Prog. Energ. Combust.*, 1997. Vol. 23. P. 95–132.
8. *Appel J., Bockhorn H., Frenklach M.* Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons // *Combust. Flame*, 2000. Vol. 121(1–2). P. 122–136.
9. *Richter H., Howard J. B.* Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot — a review of chemical reaction pathways // *Prog. Energ. Combust.*, 2000. Vol. 26. P. 565–608.
10. *Frenklach M.* Reaction mechanism of soot formation in flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002. Vol. 4. P. 2028–2037.
11. *D'Anna A., Violi A.* Detailed modeling of the molecular growth process in aromatic and aliphatic premixed flames // *Energ. Fuel.*, 2005. Vol. 19. P. 79–86.
12. *Richter H., Granata S., Green W. H., Howard J. B.* Detailed modeling of PAH and soot formation in laminar pre-

* Работа выполнена в рамках Программы ФНИ государственных академий наук ФИЦ ХФ РАН по теме «Химические аспекты энергетики; моделирование процессов окисления и горения», номер темы 47.16. Номер государственной регистрации AAAA-A20-120020590084-9.

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, agafonov@chph.ras.ru

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, iz@chph.ras.ru

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, zaslonko@chph.ras.ru

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vns1951@yandex.ru

- liminary mixture benzene/oxygen/argon at low pressure flame // *P. Combust. Inst.*, 2005. Vol. 30. P. 1397–1405.
13. Schuetz C.A., Frenklach M. Nucleation of soot: Molecular dynamics simulations of pyrene dimerization // *P. Combust. Inst.*, 2002. Vol. 29. P. 2307–2314.
14. Violi A., Kubota A., Truong T.N., Pitz W.J., Westbrook C.K., Sarofim A.F. A fully integrated kinetic Monte Carlo/molecular dynamics approach for the simulation of soot precursor growth // *P. Combust. Inst.*, 2002. Vol. 29. P. 2343–2349.
15. Violi A., Sarofim A.F., Voth G.A. Kinetic Monte Carlo-molecular dynamics approach to model soot inception // *Combust. Sci. Technol.*, 2004. Vol. 176. P. 991–1005.
16. Gray H.A., Cass G.R. Source contributions to atmospheric fine particle concentrations // *Atmos. Environ.*, 1998. Vol. 32. P. 3805–3825.
17. Haywood J., Ramaswamy V. Global sensitivity studies of the direct radiative forcing due to anthropogenic sulfate and black carbon aerosols // *J. Geophys. Res.*, 1998. Vol. 103. P. 6043–6058.
18. Menon S., Hansen J., Nazarenko L., Luo Y. Climate effects of black carbon aerosols in China and India // *Science*, 2002. Vol. 297. P. 2250–2253.
19. D'Alessio A., D'Anna A., D'Orsi A., Minutolo P., Barbella R., Ciajolo A. Precursor formation and soot inception in premixed ethylene flames // *P. Combust. Inst.*, 1992. Vol. 24. P. 973–980.
20. Zhao B., Yang Z., Johnston M.V., Wang H., Wexler A.S., Balthasar M., Kraft M. Measurement and numerical simulation of soot particle distribution functions in a laminar premixed ethylene–oxygen–argon flame // *Combust. Flame*, 2003. Vol. 133. P. 173–188.
21. Sgro L.A., De Filippo A., Lanzuolo G., D'Alessio A. Characterization of nanoparticles of organic carbon (NOC) produced in rich premixed flames by differential mobility analysis // *P. Combust. Inst.*, 2007. Vol. 31. P. 631–638.
22. Minutolo P., Gambi G., D'Alessio A., Carlucci S. Spectroscopic characterisation of carbonaceous nanoparticles in premixed flames // *Atmos. Environ.*, 1999. Vol. 33. P. 2725–2732.
23. Novakov T., Penner J.E. Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations // *Nature*, 1993. Vol. 365. P. 823–826.
24. Rivera-Carpio C.A., Corrigan C.E., Novakov T., Penner J.E., Rogers C.F., Chow J.C. Derivation of contributions of sulfate and carbonaceous aerosols to cloud condensation nuclei from mass size distributions // *J. Geophys. Res.*, 1996. Vol. 101. P. 19483–19493.
25. Oberdorster G., Sharp Z., Atudorei V., Elder A., Gelein R., Kreyling W., Cox C. Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain // *Inhal. Toxicol.*, 2004. Vol. 16. P. 437–445.
26. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Колбановский Ю.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. Образование сажи при пиролизе и окислении ацетилена и этилена в ударных волнах // *Кинетика и катализ*, 2015. Т. 56(1). С. 15–36.
27. Wang H., You X., Joshi A.V., Davis S.G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C.K. USC Mech Version II. High-temperature combustion reaction model of H₂/CO/C₁–C₄ compounds. <http://ignis.usc.edu/USC2-Mech-II.htm>, May 2007.
28. Агафонов Г.Л., Власов П.А., Смирнов В.Н. Образование сажи при пиролизе бензола, метилбензола и этилбензола в ударных волнах // *Кинетика и катализ*, 2011. Т. 52(3). С. 368–381.
29. Agafonov G. L., Smirnov V. N., Vlasov P. A. Shock tube and modeling study of soot formation during the pyrolysis and oxidation of a number of aliphatic and aromatic hydrocarbons // *P. Combust. Inst.*, 2011. Vol. 33. P. 625–632.
30. Skjøth-Rasmussen M. S., Glarborg P., Østberg M., Johannessen J. T., Livbjerg H., Jensen A. D., Christensen T. S. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor // *Combust. Flame*, 2004. Vol. 136. P. 91–128.
31. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Жильцова И.В., Колбановский Ю.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. Единая кинетическая модель сажеобразования при пиролизе и окислении алифатических и ароматических углеводородов в ударных волнах // *Кинетика и катализ*, 2016. Т. 57. С. 571–587.
32. Agafonov G. L., Naydenova I., Vlasov P. A., Warnatz J. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock tube pyrolysis and oxidation of toluene and *n*-heptane // *P. Combust. Inst.*, 2007. Vol. 31. P. 575–583.
33. Harris S.J., Weiner A.M. Surface growth of soot particles in premixed ethylene/air flames // *Combust. Sci. Technol.*, 1983. Vol. 31. P. 155–167.
34. Frenklach M. On surface growth mechanism of soot particles // *P. Combust. Inst.*, 1996. Vol. 26. P. 2285–2293.
35. Deufhard P., Wulkow M. Computational treatment of polyreaction kinetics by orthogonal polynomials of a discrete variable // *Impact Comput. Sci. Eng.*, 1989. Vol. 1. P. 269–301.
36. Ackermann J., Wulkow M. MACRON — a program package for macromolecular kinetics. — Berlin: Konrad-Zuse-Zentrum, 1990. Preprint SC 90-14. 36 p.
37. Frenklach M., Harris S.J. Aerosol dynamics modeling using the method of moments // *J. Colloid Interf. Sci.*, 1987. Vol. 118. P. 252–261.
38. Smoluchowski M. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen // *Z. Phys. Chem.*, 1917. Vol. 92. P. 129–168.
39. Gelbard F., Seinfeld J.H. Simulation of multicomponent aerosol dynamics // *J. Colloid Interf. Sci.*, 1980. Vol. 78(2). P. 485–501.
40. Marchal P., David R., Klein J. P., Villermaux J. Crystallization and precipitation engineering I: An effective method for solving the population balance for crystallization with agglomeration // *Chem. Eng. Sci.*, 1988. Vol. 43(1). P. 59–67.
41. Landgrebe J. D., Pratsinis S. E. A discrete-sectional model for powder production by gas-phase chemical reaction and aerosol coagulation in the free-molecular regime // *J. Colloid Interf. Sci.*, 1990. Vol. 139(1). P. 63–86.

42. Hounslow M. J., Ryall R. L., Marshall V. R. A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation // *AICHE J.*, 1988. Vol. 34(11). P. 1821–1832.
43. Litster J. D., Smit D. J., Hounslow M. J. Adjustable discretized population balance for growth and aggregation // *AICHE J.*, 1995. Vol. 41(3). P. 591–603.
44. Wynn E. J. W. Improved accuracy and convergence of discretized population balance of Litster *et al.* // *AICHE J.*, 1996. Vol. 42(7). P. 2084–2086.
45. Kumar S., Ramkrishna D. On the solution of population balance equations by discretization — III. Nucleation, growth and aggregation of particles // *Chem. Eng. Sci.*, 1996. Vol. 52(24). P. 4659–4679.
46. Kellerer H., Müller A., Bauer H.-J., Wittig S. Soot formation in a shock tube under elevated pressure conditions // *Combust. Sci. Technol.*, 1996. Vol. 113–114. P. 67–80.
47. Мухеева (Попова) Е. Ю. Экспериментальные исследования тепловых эффектов и процесса формирования сажевых частиц при ударно-волновом пиролизе углеводородов: Дис. . . . канд. физ.-мат. наук. — М., 2013.
48. Starke R., Kock B., Roth P. Nano-particle sizing by laser-induced-incandescence (LII) in a shock wave reactor // *Shock Waves*, 2003. Vol. 12. P. 351–360.
49. Warnatz J., Maas U., Dibble R. W. Combustion: Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation. — 4th ed. — Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. 378 p.
50. Schulz C., Kock B. F., Hofmann M., Michelsen H., Will S., Bougie B., Suntz R., Smallwood G. Laser-induced incandescence: Recent trends and current questions // *Appl. Phys. B Lasers O.*, 2006. Vol. 83. P. 333–354.

Поступила в редакцию 20.11.19