

МОДЕЛИРОВАНИЕ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ
В ДВИГАТЕЛЯХ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ**В. Я. Басевич, П. А. Власов, А. А. Скрипник, С. М. Фролов**Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова
Российская академия наук
г. Москва

Сажеобразование — сложный процесс, объединяющий множество химических и физических явлений: гомогенное образование крупных молекулярных зародышей; рост поверхности в реакциях с активными компонентами газовой фазы; коагуляцию с образованием более крупных частиц; агломерацию первичных частиц с формированием цепочек и др.

Формирование молекулярных зародышей является первым важным шагом в процессе сажеобразования. Углеводородное топливо подвергается либо чистому, либо окислительному пиролизу, разлагаясь на небольшие углеводородные радикалы. В условиях богатых смесей радикалы реагируют с образованием низших углеводородов, таких как ацетилен (C_2H_2). Затем происходит построение крупных углеводородных молекул, содержащих достаточно большое количество атомов углерода, таких как полиины ($C_{2n}H_2$, $n = 2, 3, \dots$) и полиароматические углеводороды, которые составляют основу для молекулярных зародышей сажи. В зависимости от типа молекулярных зародышей существуют различные конкурирующие модели, такие как модель полиароматических углеводородов или полииновая модель. Например, механизм отрыва водорода и присоединения ацетилена (НАСА) предполагает, что ароматические компоненты, такие как бензол, толуол, нафталин и др., рассматриваются в качестве стабильных центров в окружении возможных молекулярных структур. Полииновая модель предполагает, что каждый радикал, способный сформировать полииновые комплексы, становится центром полимеризации. Полииновая молекула и полииновый радикал или две полииновые молекулы реагируют, приводя к образованию полииновых комплексов. При высоких температурах, когда нарушаются связи С–Н, углеродные скелеты ацетиленовых и полиино-

вых молекул сохраняются в газовой фазе как наиболее стабильные структуры малых кластеров углерода вследствие их высокой термодинамической стабильности. Современные экспериментальные и теоретические исследования указывают на то, что наиболее стабильными структурами углеводородных кластеров до C_{20} являются цепочки и кольца. Эти результаты подтверждают современный полииновый механизм, основанный на теории быстрых химических соединений.

Для моделирования сажеобразования в двигателях внутреннего сгорания с использованием вычислительной газовой динамики необходимы простые и эффективные модели, способные удовлетворительно прогнозировать выход сажи на различных рабочих режимах двигателя.

Детальные кинетические модели сажеобразования, включающие все вышеупомянутые процессы, используются для проверки простых моделей.

Цель настоящей работы состояла в разработке эффективной расчетной глобальной модели сажеобразования, основанной на детальной модели.

Детальная модель включает в себя механизмы формирования полиароматических углеводородов, полиинов, два механизма образования зародышей сажи при конденсации полиароматических и полииновых молекул, рост частиц сажи в реакциях механизма НАСА и вследствие присоединения полииновых молекул, механизм пиролиза ацетиленов и образование кластеров чистого углерода, а также механизм окисления *n*-гептана. Детальная кинетическая схема процесса сажеобразования состоит из 1850 газофазных реакций между 186 компонентами и 100 гетерогенных реакций при участии 4-х ансамблей микрогетерогенных частиц различных типов.

Ключевым аспектом процесса сажеобразования является рост поверхности сажи в гетерогенных реакциях газовых компонентов с частицами сажи. В настоящей модели представлен наиболее простой механизм роста поверхности частиц сажи. Зародыши формируются по механизму НАСА и полииновому механизму. Реакции сажевых частиц с активными сайтами по механизму НАСА с полииновыми молекулами и полииновыми радикалами приводят к формированию активных сажевых частиц, похожих на частицы, образованные по полииновому механизму. После этой трансформации

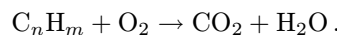
модель учитывает только активные сажевые частицы. Эти частицы реагируют с наиболее активными газофазными компонентами (C_2H_2 , C_2H , C_2 , C_4H_4 , C_4H_2 , C_4H , C_4 , C_6H_2 , C_6H , C_6 , C_8H_2 , C_8H , C_8 , $C_{10}H_2$, $C_{10}H$, C_{10} , $C_{12}H_2$, $C_{12}H$, и C_{12}) и принимают участие в реакциях конденсации с пиреном, фенантреном и нафталином и в реакциях коагуляции. Механизм сажеобразования включен в программу MACRON.

Для проверки детального механизма сажеобразования результаты расчетов зависимости выхода сажи от температуры, скорость роста частиц и время индукции процесса сажеобразования при пиролизе различных углеводородов сравнивались с экспериментальными результатами, полученными с помощью измерений поглощения лазерного излучения за отраженными ударными волнами. Экспериментально измеренные и рассчитанные величины выхода сажи и времени индукции хорошо согласуются между собой, что указывает на качественную и количественную адекватность приведенной кинетической схемы.

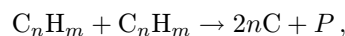
Детальная модель не может быть внедрена в программное обеспечение для гидрогазодинамических расчетов из-за большого количества компонентов, участвующих в реакциях, и, как следствие, длительного времени расчета. Для решения этой проблемы был разработан подход, основанный на допущениях, следующих из анализа детального механизма: (1) можно считать, что топливо окисляется до H_2O и CO_2 ; (2) при моделировании процесса окисления сажи в богатых смесях необходимо принимать во внимание окисление сажи как кислородом, так и водой; (3) можно считать, что кислород и вода не расходуются в реакциях окисления сажи.

На основании указанных предположений был создан новый глобальный механизм сажеобразования, включающий 4 реакции:

I Окисление топлива



II Образование сажи



где P — продукт реакции.

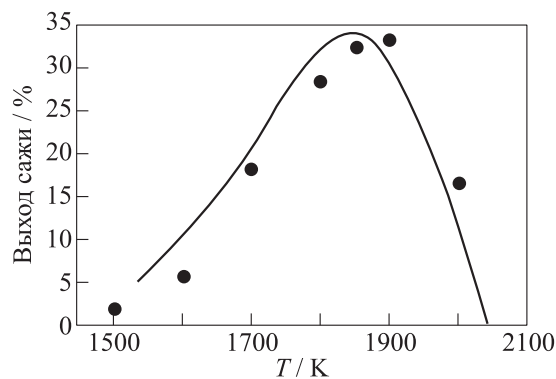
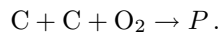
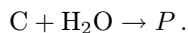


Рис. 1 Сравнение выходов сажи в зависимости от температуры при окислении н-тетрадекана в воздухе, полученных по глобальному (кривая) и детальному (точки) механизмам для смеси с коэффициентом избытка горючего, равным 4, при давлении 50 атм и времени пребывания 2 мс

III Окисление сажи кислородом



IV Окисление сажи водой



На рис. 1 показано сравнение расчетных выходов сажи в зависимости от температуры в реакторе при окислении н-тетрадекана в воздухе, полученных по глобальному (кривая) и детальному (точки) механизмам для смеси с коэффициентом избытка горючего, равным 4 при давлении 50 атм и времени пребывания 2 мс. Видно, что глобальный механизм хорошо описывает выход сажи при разных температурах.

Для проверки работоспособности модели также использовали трехмерную модель исследовательского двигателя. Расчет показал хорошее совпадение измеренного и рассчитанного количества сажи на разных режимах работы двигателя.