

УДК 621.435

## ОБРАЗОВАНИЕ КАНЦЕРОГЕННЫХ ПАУ В ТУРБУЛЕНТНОМ ДИФФУЗИОННОМ ФАКЕЛЕ

©2013 С. Г. Матвеев, И. В. Чечет, М. Ю. Орлов, А. В. Семёнов

Самарский государственный аэрокосмический университет  
имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет)

Работа посвящена исследованию образования спектра полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) при турбулентном диффузионном горении пропан-бутановой смеси. Сделано обобщение параметров, влияющих на окисление углеводородов и основных ПАУ со стороны процесса смешения, диффузии, химической кинетики. Выявлены зоны интенсивного образования спектра ПАУ.

*Процесс горения, диффузионный факел, вредные выбросы, бенз(а)пирен, канцерогенные ПАУ, турбулентность, перемежаемость, скалярная диссипация.*

В продуктах сгорания углеводородных топлив тепловых двигателей содержатся различные компоненты, загрязняющие окружающую среду, в том числе обладающие значительной канцерогенной и мутагенной активностью, связанной с содержанием во вредных выбросах полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). К ним относятся: нафталин, фенантрен, антрацен, пирен, флуорантен, бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен, коронен и многие другие. Хотя не все из них являются канцерогенными, но в последние десятилетия все большее внимание уделяется их всестороннему изучению. Так, Агентство токсических веществ и регистрации заболеваний (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR)) периодически публикует список наиболее вредных веществ, в первую десятку которых входят бензол (6 место) и канцерогенные полиароматики – бенз(а)пирен (8 место) и бенз(б)флуорантен (10 место), а также суммарные полициклические углеводороды как единый компонент со своим индексом вредности (9 место) [1]. Оксид углерода (CO), диоксид азота (NO<sub>2</sub>) и монооксид азота (NO) в приоритетном списке занимают 183, 300 и 304 места соответственно. Поэтому исследование процессов образования ПАУ при сжига-

нии углеводородных топлив является значимой задачей [2, 3].

Одним из подходов выявления механизмов формирования ПАУ является экспериментальное определение их концентрации в продуктах сгорания с возможным описанием образования данного класса углеводородов по глобальным реакциям [2, 4]. Другой подход состоит в описании всего процесса горения с учётом сажеобразования на основе детальных кинетических схем, включающих и синтез ПАУ [5–11].

Современное развитие вычислительных технологий с использованием суперкомпьютеров, а также соответствующего программного обеспечения позволяет решать численными методами в детальной постановке задачи механики жидкости и газа, в том числе с химическими реакциями. Однако нехватка достоверных данных по термодинамическим свойствам веществ и константам химических реакций, касающихся углеводородных соединений с числом атомов углерода больше трёх, в том числе: двух- и более кольцевых ПАУ, сводят численные расчёты образования ПАУ лишь к оценочному анализу [12–14]. Решение этой проблемы займёт ещё несколько десятилетий и требует всесторонних экспериментальных и теоретических исследований

процесса горения в условиях модельных пламён [15].

Данная работа посвящена исследованию образования спектра ПАУ при турбулентном диффузионном горении пропан-бутановой смеси. Такой способ сжигания углеводородных топлив является наиболее распространённым в современных технических устройствах и поэтому выявление закономерностей синтеза ПАУ имеет большое значение как для настройки кинетических механизмов, использующихся для оценки выбросов вредных веществ топливосжигающими устройствами [16–19], так и для последующей разработки перспективных камер сгорания газотурбинных двигателей [20].

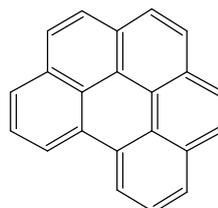
В ходе выполнения работы изучался диффузионный турбулентный факел, образованный истечением из сопла вертикально вверх затопленной струи смеси пропан-бутана в атмосферу. Данная смесь состояла из 65% пропана ( $C_3H_8$ ) и 35% бутана ( $C_4H_{10}$ ) со стехиометрическим коэффициентом смеси  $L_0=15,57$ .

Исследовался следующий режим истечения: диаметр сопла  $d_0=6$  мм, скорость истечения газа  $U_0=9,7$  м/с, число Рейнольдса  $Re=1,3 \cdot 10^4$ . Пламя стабилизировалось на кромке сопла. Продукты сгорания отбирались охлаждаемым водой пробоотборником с внутренним диаметром 1,2 мм и наружным диаметром рубашки охлаждения 4 мм с использованием пипетки Зегера.

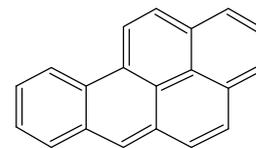
Концентрация основных компонентов продуктов сгорания ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  и других) измерялась на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2». На основе полученных данных рассчитывались средние значения местного коэффициента избытка воздуха  $\langle a \rangle$ , восстановленная концентрация топлива  $\langle z \rangle = 1/(1 + L_0 \cdot \langle a \rangle)$  и массовые концентрации веществ  $\langle C_i \rangle$ , где угловые скобки  $\langle \rangle$  означают осреднение [2].

Для измерения концентраций ПАУ пробы отбирались через специальные

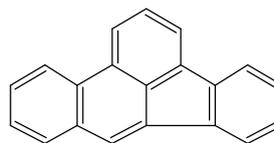
фильтрующие элементы по методике, изложенной в работе [2]. Затем под действием ультразвука в бензоле осуществлялась экстракция ПАУ из фильтров и с внутренней поверхности пробоотборника. Далее упариванием перегоняли в ацетонитрил и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии количественно анализировали полученный экстракт на жидкостном хроматографе «Люмахром». Применяемая методика анализа позволяет определять концентрации 13 различных ПАУ, имеющих в своей структуре от двух до шести бензольных колец (нафталин, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, дибензантрацен, бенз(а)антрацен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, бензперилен, инденопирен).



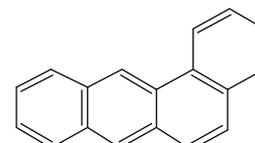
CAS: 191-24-2  
1,12-Benzoperylene  
( $C_{22}H_{12}$ ) (BPer)



CAS: 50-32-8  
Benzo[a]pyrene  
( $C_{20}H_{12}$ ) (B(a)P)



CAS: 205-99-2  
Benzo[b]fluoranthene  
( $C_{20}H_{12}$ ) (B(b)F)



CAS: 56-55-3  
Benzo[a]anthracene  
( $C_{18}H_{12}$ ) (B(a)A)

Рис. 1. Исследуемые ПАУ

Проведённые измерения на оси диффузионного факела показали, что в пробах присутствуют концентрации всех указанных выше тринадцати ПАУ, а изменения значений их концентраций подобны. Из них для более подробного анализа были выбраны ПАУ с числом колец от четырёх до шести (рис. 1). На рис. 1 представлены структурные формулы ПАУ, принятые сокращения, а также уникальные численные идентификаторы химических соединений

(CAS). Выбор пятикольцевых B(a)P и B(b)F обусловлен их находением в первой десятке приоритетного списка [1], их высокой канцерогенностью, а также тем фактом, что B(a)P является общепризнанным в мире индикатором канцерогенной активности [2]. B(a)A и BPer выбраны для определения влияния изучаемых факторов на четырёх- и шестикольцевые ПАУ как основные представители группы предшественников пятикольцевых структур и группы более тяжёлых ПАУ.

Оценка точности определения концентраций ПАУ показала, что с доверительной вероятностью 0,95 погрешность измерения не превышает ±15%. Полученные данные по концентрациям ПАУ вдоль оси факела представлены на рис. 2, а, из

которого следует, что уровни их максимальных концентраций находятся в диапазоне от 5 до 16 мг/м<sup>3</sup>. Аналогичные результаты по измерению концентрации B(a)P для случая сжигания технически чистого пропана были получены в работе [3].

При турбулентном диффузионном горении средняя концентрация любого вещества, в том числе и ПАУ, определяется двумя факторами: пульсацией концентрации и химической кинетикой. В условиях затопленного факела на концентрацию также влияет и подмешивание атмосферного воздуха. Для исключения этого фактора данные представляются в виде  $\langle C_i \rangle / \langle z \rangle$  (рис.2, б) [3, 21].

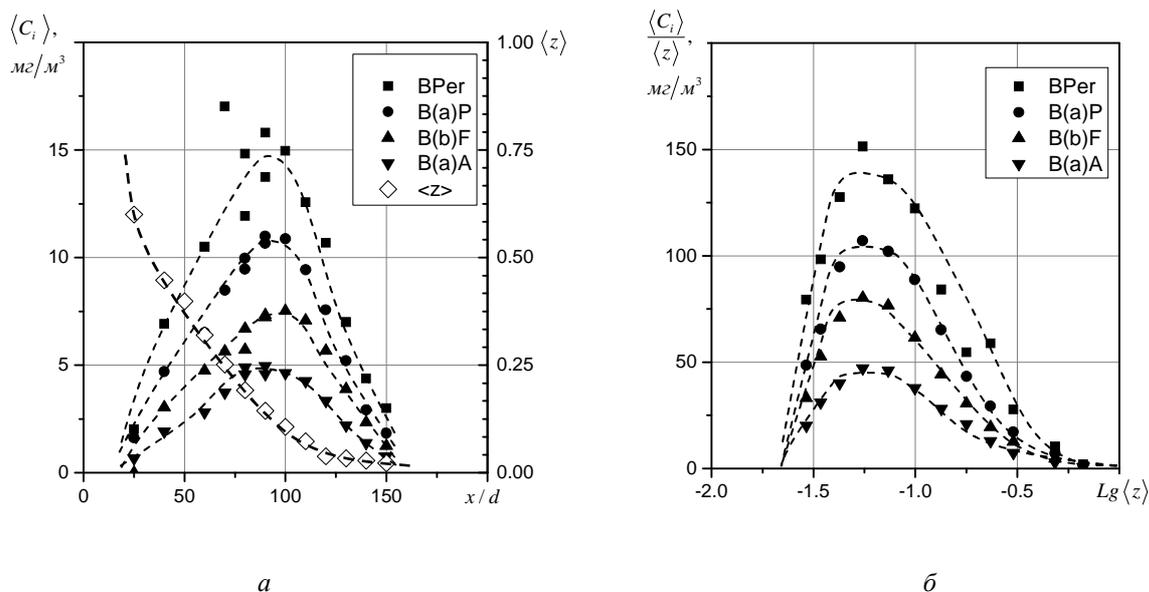


Рис. 2. Изменение концентраций исследуемых ПАУ вдоль оси факела

В работах [3, 21, 22] показано, что пульсация концентрации зависит от  $\langle z \rangle_t = \langle z \rangle / g$ , где  $g$  – коэффициент перемежаемости, индекс  $t$  соответствует осреднению по турбулентной жидкости. Химическая кинетика описывается параметрами, характеризующими скорости отдельных реакций, и скалярной диссипацией  $\langle N \rangle = D \cdot (\partial \langle z \rangle / \partial x_k)^2$ , где  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии;  $x_k$  – координата.

В данной работе все измерения были выполнены на оси факела, где  $g = 1$  [21], что исключает необходимость осуществления осреднения по турбулентному течению жидкости:

$$\langle C_i \rangle_t = \langle C_i \rangle, \langle z \rangle_t = \langle z \rangle, \langle a \rangle_t = \langle a \rangle.$$

Для анализа и выявления характерных зон интенсивного образования ПАУ представленные на рис. 2,а экспериментальные данные изобразим в виде зави-

симости  $\langle C_i \rangle / \langle z \rangle = f(\langle z \rangle)$ . Тогда из рис. 2, б видно, что весь спектр исследуемых ПАУ интенсивно образуется при  $\langle z \rangle = 0,1 \div 0,4$ , что соответствует  $\langle a \rangle = 0,1 \div 0,6$ . При  $\langle z \rangle = 0,04 \div 0,1$  величина  $\langle C_i \rangle / \langle z \rangle$  стабилизируется, а концентрации ПАУ снижаются только за счёт процессов смешения с окружающим воздухом. При  $\langle z \rangle < 0,04$  происходит исчезновение ПАУ.

В работах [2, 3] показано, что суммарная концентрация алифатических углеводородов не зависит от скалярной диссипации  $\langle N \rangle$ . Таким образом, окисление углеводородов лимитируется только смешением и их концентрация в диффузионном факеле определяется значением  $\langle z \rangle$ . При этом суммарная концентрация алифатических углеводородов обычно представляется в виде [3, 21]

$$\langle C_F \rangle = \sum_i A_i \cdot \langle C_i \rangle / A_F,$$

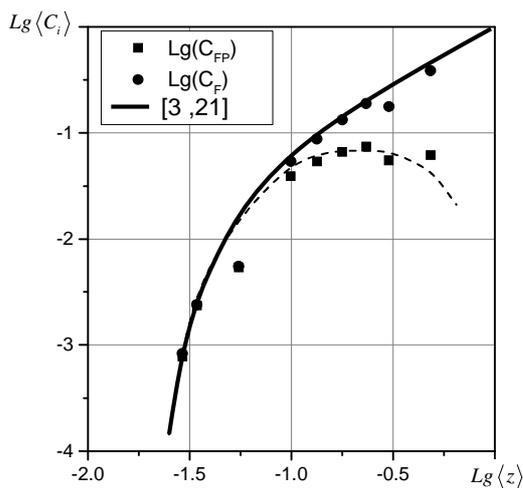
где в суммировании по  $i$  входят только молекулы алифатических углеводородов, а

$A_i, A_F$  – доля углерода в  $i$ -й молекуле и исходном топливе.

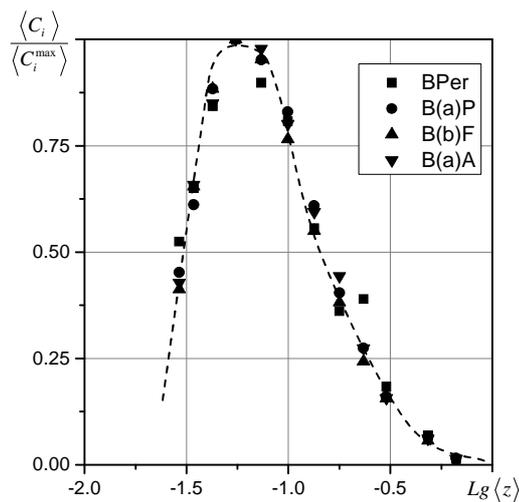
Зависимость  $\langle C_F \rangle$  от восстановленной концентрации топлива  $\langle z \rangle$  в турбулентном диффузионном факеле при сжигании пропан-бутановой смеси, исследованного в данной работе, хорошо согласуется с результатами, полученными в работах [3, 21] для случая горения пропана (рис. 3, а).

С наибольшей интенсивностью синтез В(а)Р наблюдается в области, соответствующей максимальной концентрации продуктов пиролиза исходного топлива  $\langle C_{FP} \rangle$  [3], который вычисляется аналогично  $\langle C_F \rangle$ , только в суммирование по  $i$  входят  $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6$  (см. рис. 3, а). Результаты, полученные в данной работе, (см. рис. 2, б и 3, а), показывают, что и для более широкого спектра ПАУ на первых этапах их образования превалирует роль пиролиза исходного топлива.

Как было показано на примере В(а)Р [2, 3], времена образования пятичлениковых ПАУ имеют одинаковый порядок с временами диффузии, то есть зависят от скалярной диссипации  $\langle N \rangle$ .



а



б

Рис. 3. Зависимость эквивалентной концентрации исходного топлива и исследуемых ПАУ от восстановленной концентрации топлива

Проанализируем влияние скалярной диссипации на интенсивность образования и исчезновения исследуемого спектра ПАУ (бенз(а)антрацен, бенз(б)флуорантен, бензперилен, бенз(а)пирен) в турбулентном диффузионном факеле. Для этого обобщим экспериментальные данные путем введения относительной величины  $\langle C_i \rangle / \langle C_i^{\max} \rangle$ , где  $C_i$  и  $C_i^{\max}$  соответственно концентрация исследуемого ПАУ и её максимальное значение. Характерные значения скалярной диссипации  $\langle N \rangle$  лежат в интервале от 0,001 до 1 [21], что соответствует рабочему диапазону по  $\langle z \rangle$  от 0,4 до 0,02.

Из представленных на рис. 3, б данных следует, что относительные концентрации BPer, B(a)P, B(b)F, B(a)A обобщаются одной кривой. Таким образом, для исследуемого диапазона чисел  $\langle N \rangle$  и  $\langle z \rangle$  скорости образования этих ПАУ имеют одинаковый порядок. Этот вывод позволяет использовать один из подходов описания механизмов формирования ПАУ с использованием квазиглобальных реакций, в рамках которого на основе экспериментальных данных формируется квазиглобальная модель образования всей совокупности 4–6-кольцевых ПАУ. Тогда определение индивидуальных концентраций ПАУ может быть описано простыми корреляционными соотношениями

$$\langle C_i^{ПАУ} \rangle = k_i \sum_{i=1}^N \langle C_i^{ПАУ} \rangle,$$

где  $\langle C_i^{ПАУ} \rangle$  – концентрация  $i$ -го ПАУ;

$N$  – число исследуемых ПАУ;

$k_i$  – эмпирический коэффициент.

В результате выполненной работы получены данные о распределении концентраций выбранных 4–6-кольцевых ПАУ в турбулентном диффузионном факеле смеси пропан-бутана. Выявлены зоны их интенсивного образования и исчезновения, подтверждено, что образование всех ПАУ проходит в зоне максимальной концентрации продуктов пиролиза. Показана возможность прогнозирования уров-

ня концентраций 4–6-кольцевых ПАУ в продуктах диффузионного горения углеводородных топлив методом моделирования химической кинетики на основе квазиглобальных реакций синтеза суммарных ПАУ как единого компонента.

### Библиографический список

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/resources/index.html>, 2012.
2. Лукачев, С.В. Образование и выгорание бенз(а)пирена при сжигании углеводородных топлив [Текст] / С.В. Лукачев, А.А. Горбатко, С.Г. Матвеев. – М.: Машиностроение, 1999. – 153 с.
3. Лукачев, С.В. Некоторые вопросы образования бенз(а)пирена в турбулентном диффузионном факеле [Текст] / С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев // Физика горения и взрыва. – Новосибирск, 1990. – Т. 26. – № 3. – С. 33-36.
4. Лукачев, С.В. О моделировании процесса образования бенз(а)пирена на основе глобальных реакций [Текст] / С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев, А.Ф. Урывский // Авиационная техника, 1996. – № 1. – С. 62–64.
5. Slavinskaya, N.A. A modeling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethane flames [Text] / N.A. Slavinskaya, P. Frank // Combustion and flame. – Combustion institute, Pittsburgh, 2009. – V. 156, – P. 1705-1722.
6. Матвеев, С.Г. Построение детальных кинетических схем образования пятикольцевых ПАУ и их редуцирование для использования в современных САЕ пакетах [Текст] / С.Г. Матвеев, И.В. Чечет // Вестн. Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2011. – № 5. – С. 188–202.
7. Frenklach, M. A detailed kinetic modeling Study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames [Text] / M. Frenklach, H. Wang // Combustion and flame. – Combustion institute, Pittsburgh, 1997. – V. 110. – P. 173–221.
8. Richter, H. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acety-

lene, ethylene and benzene flames [Text] / H. Richter, J.B. Howard // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002. – V. 4. – P. 2038–2055.

9. Marinov, N.M. Modeling of Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames [Text] / N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, M.J. Castaldi, S.M. Senkan // *Combust. Sci. and Technol*, 1996. – Vols. 116–117. – P. 211–278.

10. Konnov, A.A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5 [Text] <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, 2000.

11. Gabriel da Silva. Indene formation from alkylated aromatics: kinetics and products of the fulvenallene + acetylene reaction [Text] / Gabriel da Silva, J.W. Bozelli // *J. Phys. Chem.*, 2009. – V. 113. – P. 8971–8978.

12. A. Burcat, <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>, 2012.

13. Blanquart, G. Thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from G3MP2B3 calculations [Text] / G. Blanquart, H. Pitsch // *J. Phys. Chem.*, 2007. – V. 111. – P. 6510–6520.

14. McEnally, C.S. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap [Text] / C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Hoinghaus // *Progress in energy combustion science*, 2006. – V. 32. – P. 247–294.

15. Frenklach, M. Transforming data into knowledge – Process Informatics for combustion chemistry [Text] / M. Frenklach // *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007. – V. 31. – P. 125–140.

16. San Diego Mechanism, <http://maemailucsd.edu/combustion/cermech/>, 2012.

17. Reaction Design, <http://www.reacti-ondesign.com/support/open/datalinks.html>, 2012.

18. H. Wang, <http://www.usc.edu/research/combustion/wangresearch.html>, 2012.

19. Dautov, N.G. On the problem of choosing a kinetic scheme for the homogeneous reaction of methane with air [Text] / N.G. Dautov, A.M. Starik // *Kinetics and Catalysis*. – 1997. – V. 38. – № 2. – P. 185–208.

20. Поповичева, О.Б. Кинетика формирования сажевых частиц в камере сгорания реактивного двигателя и их физико-химические свойства [Текст] / О.Б. Поповичева, А.М. Старик, Н.С. Титова // *Экологические проблемы авиации*. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2012. – С. 355–385.

21. Кузнецов, В.Р. Турбулентность и горение [текст] / В.Р. Кузнецов, В.А. Сабельников – М.: Наука, 1986. – 287 с.

22. Buriko, Yu.Ya. Effect of chemical reactions and the process of mixing on the concentration of carbon monoxide and hydrocarbons in a turbulent diffusion flame [Text] / Yu.Ya. Buriko, V.R. Kuznetsov // *Fizika Goreniya i Vzryva, Novosibirsk*, 1986. – V. 22. – № 4. – P. 19–25.

## FORMATION OF CARCINOGENIC PAHs (POLYAROMATIC HYDROCARBONS) IN THE TURBULENT DIFFUSIVE FLAME

© 2013 S. G. Matveev, I. V. Chechet, M. Yu. Orlov, A. V. Semenov

Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov  
(National Research University)

The paper is devoted to the investigation of forming the PAH spectrum in the process of turbulent diffusion combustion of a propane butane mixture. The parameters that influence the oxidation of hydrocarbons and basic PAHs are generalized in terms of the process of mixing, diffusion, chemical kinetics. Areas of intensive formation of the PAH spectrum are revealed.

*Combustion process, diffusive plume, harmful ejections, benzo(a)pyrene, carcinogenic PAH, turbulence, intermittency, scalar dissipation.*

### Информация об авторах

**Матвеев Сергей Геннадьевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры теплотехники и тепловых двигателей, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет). E-mail: [chechet@ssau.ru](mailto:chechet@ssau.ru). Область научных интересов: рабочий процесс и методы моделирования камер сгорания ГТД, процессов горения и смесеобразования, выбросы вредных веществ, химическая кинетика горения.

**Чечет Иван Викторович**, ассистент кафедры теплотехники и тепловых двигателей, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет). E-mail: [chechet@ssau.ru](mailto:chechet@ssau.ru). Область научных интересов: методы моделирования процессов горения и смесеобразования, выбросы вредных веществ, химическая кинетика горения.

**Орлов Михаил Юрьевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры теплотехники и тепловых двигателей, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет). Область научных интересов: рабочий процесс и методы моделирования камер сгорания ГТД, процессов горения и смесеобразования, выбросы вредных веществ.

**Семёнов Александр Викторович**, заведующий лабораторией кафедры теплотехники и тепловых двигателей, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет). Область научных интересов: экспериментальные исследования в камерах сгорания ГТД.

**Matveev Sergey Gennadyevich**, candidate of technical science, associate professor of the department of heating engineering and heat engines, Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov (National Research University). E-mail: [chechet@ssau.ru](mailto:chechet@ssau.ru). Area of research: working process and methods of modeling gas turbine engine combustion chambers, mixing and combustion processes, emission of harmful substances, chemical kinetics of combustion.

**Chechet Ivan Viktorovich**, assistant of the department of heating engineering and heat engines, Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov (National Research University). E-mail: [chechet@ssau.ru](mailto:chechet@ssau.ru). Area of research: combustion, mixing, emission and formation of hazardous substances, chemical kinetics.

**Orlov Mikhail Yurievich**, candidate of technical science, associate professor of the department of heating engineering and heat engines, Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov (National Research University). Area of research: working processes and methods of modeling gas turbine engine combustion chambers, mixing and combustion processes, emission of harmful substances.

**Semenov Aleksander Victorovich**, head of laboratory, the department of heating engineering and heat engines, Samara State Aerospace University named after academician S.P. Korolev (National Research University). Area of research: experimental investigation in gas turbine engine combustion chambers.