

ОБРАЗОВАНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГОРЕНИИ

©2016 Г.Р. Галимова¹, А.М. Мебель², В.Н. Аяззов^{1,3}

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва

²Международный университет Флориды, Майами, США

³Самарский филиал физического института имени П.Н. Лебедева РАН

FORMATION AND OXIDATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN THE COMBUSTION

Galimova G.R. (Samara National Research University, Samara, Russian Federation),

Mebel A.M. (Florida International University, Miami, USA),

Azyazov V.N. (Samara Branch of P.N. Lebedev Physical Institute, Samara, Russian Federation)

An urgent problem of the use of fossil fuels is the formation of soot during combustion. An important role is played by the combustion reaction of OH radicals with pyrene C₁₆H₁₀. The paper discusses the various ways of reactions resulting from the interaction of OH radical with the pyrene. The potential energies, geometries and vibrational frequencies of various reactants, products, intermediates, and transition states in the C₁₆H₁₀ + OH reaction has been found with the help of quantum-chemical calculations.

Образование сажи при горении является одной из важных проблем использования органических видов топлива. Частицы сажи являются агрегатами полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [1]. Образование сажи включает в себя ряд последовательных этапов, в том числе этапы образования ПАУ, нуклеации (зарождения) частиц и коагуляции (свертывания) частиц [2]. Одновременно с этими этапами протекают реакции окисления по краям ПАУ и сажи [3]. Экспериментально установлено, что радикал OH является основным окислителем сажи. Современные модели образования сажи, как правило, описывают окисление сажи как результат столкновения OH с поверхностью сажи. Механизм окисления сажи до конца не изучен. Ясно, что к уменьшению размеров сажи ведут реакции окисления, продуктом которых является монооксид углерода CO. В теории горения сажи активно ведутся поиски модельной поверхности сажи, которая позволяла бы с хорошей точностью описывать скорость окисления макрочастиц сажи.

В данной работе в качестве модельной поверхности ПАУ выбран радикал пирена C₁₆H₁₀ и рассмотрены различные пути его взаимодействия с OH. Для всех стационарных и промежуточных состояний системы C₁₆H₁₀ + OH были найдены оптимальные геометрии, частоты колебаний и получены значения потенциальных энергий продуктов реакции с использованием квантовохимиче-

ских расчётов.

Расчёт потенциальных энергий всех видов устойчивых и переходных состояний для системы окисления производился с использованием теории функционала плотности (ТФП). Оптимизация геометрий и расчёты колебательных частот производились с использованием метода B3LYP с базисным набором 6-311G, в котором орбитали остова составлены из шести гауссовых функций, а валентные орбитали разделены на три составляющие. Энергии диссоциации связей нескольких безбарьерных реакций были рассчитаны с использованием теории уровня CBS-QB3. Все квантово-химические расчёты проводились с использованием программных пакетов Гауссиан версий 03 и 09 [4].

На рис. 1 цифрами обозначены наиболее вероятные конфигурации, получающиеся при взаимодействии пирена с радикалом OH. 0 – исходная молекула пирена, 1 – промежуточный короткоживущий радикал, полученный в результате диссоциации атома водорода, 2 – радикал 1 с присоединенной молекулой OH. Формирование пяти оксирадикалов 7, 5 и 4 показано на рис. 1а,б. Формирование оксирадикалов 7 и 5 обеспечивается благодаря миграции атома H, в то время как формирование 4 включает в себя отрыв атома H. Каждый из этих трёх оксирадикалов, показанных на рис. 1а,б может выделить молекулу CO в ходе изомеризации.

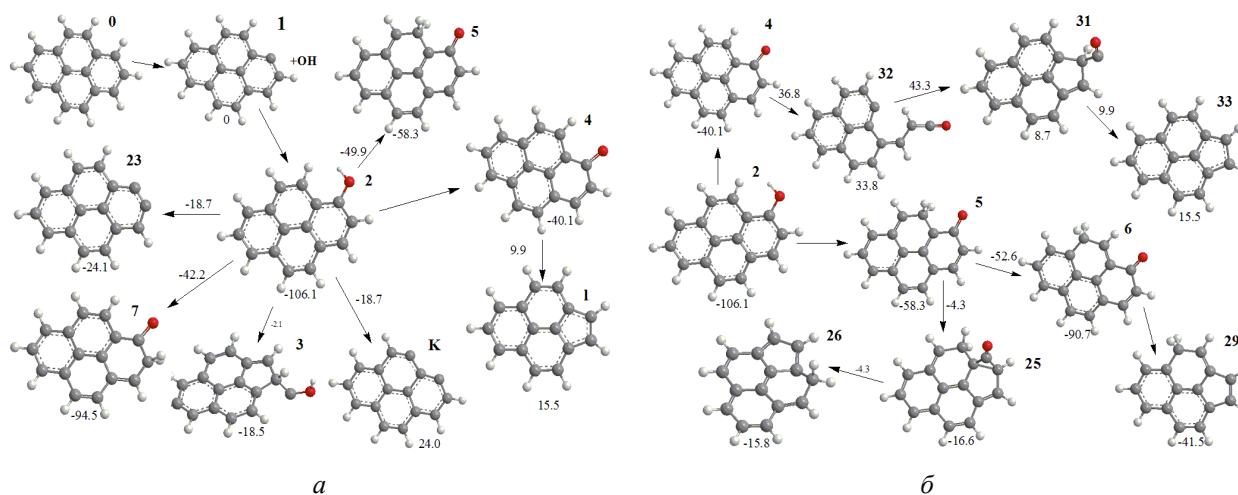


Рис. 1. Пути реакции $C_{16}H_{10} + OH$

В работе были найдены наиболее вероятные пути реакции $C_{16}H_{10} + OH$, оптимальные геометрии и частоты колебаний участвующих в процессе соединений, и получены поверхности потенциальных энергий для всех рассматриваемых путей реакции. Были найдены пути, ведущие к образованию молекулы CO. Две реакции бензол + OH и комплекс бензол-фенол + OH не ведут к образованию CO. Реакция радикала пирена с OH может идти по нескольким путям с образованием молекулы CO.

Библиографический список

1. Palmer H.B., Cullis C.F. The Formation

of Carbon from Gases. In Chemistry and Physics of Carbon; Walker, P. L., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1965; Vol. 1, P. 265–325.

2. Haynes B.S., Wagner H.G. Soot Formation. Prog. Energy Combust. Sci. 1981, Vol. 7, P. 229–273.

3. Frenklach M. Reaction Mechanism of Soot Formation in Flames. Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, Vol. 4, P. 2028–2037.

4. Haynes B.S., Wagner H.G. The Surface Growth Phenomenon in Soot Formation. Z. Phys. Chem. N. F. 1982, Vol. 133, P. 201–213.

УДК 621.438.001.2

К ВОПРОСУ ОБ ОЦЕНКЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТУРБИН СВЕРХМАЛОЙ МОЩНОСТИ ПО АППРОКСИМАЦИОННЫМ МОДЕЛЯМ

© 2016 В.А. Григорьев, Д.С. Калабухов, В.М. Радько

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва

ON THE ESTIMATION OF ULTRALOW POWER TURBINE ENERGY EFFICIENCY ON APPROXIMATION MODELS

Grigoriev V.A., Kalabukhov D.S., Rad'ko V.M. (Samara National Research University, Samara, Russian Federation)

Mathematical models of the efficiency of a two turbine types that obtained from the results of the gas-dynamic computational experiments are given. Presents the results of statistical correlation and regression analysis of the computational experiments results which showed a high adequacy of mathematical models. The degree of factors and their interactions influence and on the efficiency changes using the influence coefficients and graphical analysis of the factors is investigated.

Турбоприводы сверхмалой мощности телей вспомогательных бортовых агрегатов (ТПСММ) применяются в качестве двига- летательных аппаратов и энергетических ус-