

# АНАЛИЗ ХИМИКО-КИНЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА $NO_x$ В УСЛОВИЯХ КАМЕР СГОРАНИЯ ГТД

Диденко А.А., Некрасова С.О.

Самарский государственный аэрокосмический университет, г. Самара

Одной из наиболее актуальных и трудных задач совершенствования экологических характеристик авиационных ГТД является задача радикального снижения выбросов ими окислов азота  $NO_x$ , которые образуются в камерах сгорания как побочный продукт при сжигании топлив и являются наиболее опасными из перечня контролируемых в настоящее время веществ. Речь идет о снижении эмиссии  $NO_x$  на 30-50% и более, причем без ухудшения остальных показателей камер сгорания и двигателей. Для решения этой задачи все шире применяются теоретические модели химической кинетики.

К настоящему времени уже установлено, что непосредственно в камерах сгорания - в пламени и в послепламенных зонах образуются в основном  $NO$ , которые затем в том или ином количестве, но не полностью, превращаются в  $NO_2$ . ( $NO_2$  являются более опасным в несколько раз химическим соединением) Превращение  $NO$  в  $NO_2$  происходит при пониженных температурах в основном в выходных сечениях камеры сгорания и более интенсивно ниже по тракту двигателя, и в выхлопной струе. В зоне горения могут образовываться также  $N_2O$ , но лишь как некоторый промежуточный продукт.

Авторами данной работы с использованием ранее разработанной математической модели [1] выполнен анализ химико-кинетических механизмов образования окислов азота  $NO_x$  ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ) для термодинамических условий, соответствующих камерам сгорания современных и перспективных авиационных ГТД. Приводятся основные результаты этого анализа.

## Математическая модель, условия и порядок расчетов

В модели химической кинетики рассматривается участие 34 веществ [1] - 30 молекулярных и 4 атомарных компонентов, это:  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $NH$ ,  $NH_2$ ,  $NH_3$ ,  $HNO$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH$ ,  $CH_4$ ,  $CHO$ ,  $CH_2O$ ,  $CN$ ,  $HCN$ ,  $C_2H_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_8H_{16}$ ,  $C_4H_8O$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_3H_7$  и, соответственно, -  $O$ ,  $H$ ,  $N$ ,  $C$ . Они реагируют в следующих 54 реакциях, представленных в табл. 1.

Таблица. 1.

## Химические реакции математической модели

|    |                                     |    |                              |
|----|-------------------------------------|----|------------------------------|
| 1  | $C_8H_{16} + O_2 = 2C_4H_8O$        | 22 | $O + HNO = NO + OH$          |
| 2  | $2C_4H_8O + 3O_2 = 8CO + 8H_2$      | 23 | $OH + HNO = NO + H_2O$       |
| 3  | $O + H_2O = 2OH$                    | 24 | $CH + N_2 = HCN + N$         |
| 4  | $2H + M = H_2 + M$                  | 25 | $CH_2 + N_2 = HCN + NH$      |
| 5  | $2O + M = O_2 + M$                  | 26 | $C + N_2 = CN + N$           |
| 6  | $OH + H + M = H_2O + M$             | 27 | $CN + O = NO + C$            |
| 7  | $H + O_2 = OH + O$                  | 28 | $H_2 + O_2 = 2OH$            |
| 8  | $O + H_2 = OH + H$                  | 29 | $H_2O_2 + M = 2OH + M$       |
| 9  | $CO + OH = CO_2 + H$                | 30 | $H_2O_2 + H = H_2O + OH$     |
| 10 | $H + H_2O = OH + H_2$               | 31 | $CH_2O + OH = CHO + H_2O$    |
| 11 | $O + N_2 = NO + H$                  | 32 | $CHO + H_2 = CH_2O + H$      |
| 12 | $O + NO = N + O_2$                  | 33 | $CH_3 + H + M = CH_4 + M$    |
| 13 | $H + NO = N + OH$                   | 34 | $CH_3 + O = CH_2O + H$       |
| 14 | $OH + N_2 = N_2O + H$               | 35 | $CH_3 + OH = CH_2O + H_2$    |
| 15 | $O_2 + N_2 = N_2O + O$              | 36 | $CH_3 + H_2O = CH_4 + OH$    |
| 16 | $NO + NO = N_2O + O$                | 37 | $CH_3 + CH_2O = CH_4 + CHO$  |
| 17 | $HO_2 + N_2 = N_2O + OH$            | 38 | $CH_3 + CHO = CH_4 + CO$     |
| 18 | $M + O + N_2 = N_2O + M$            | 39 | $CH_3 + M = CH_2 + H + M$    |
| 19 | $HO_2 + NO = NO_2 + OH$             | 40 | $CH_3 + M = CH + H_2 + M$    |
| 20 | $O + NO_2 = NO + O_2$               | 41 | $CH + M = C + H + M$         |
| 21 | $2NO_2 = O_2 + 2NO$                 | 42 | $C_2H_4 + OH = CH_3 + CH_2O$ |
| 43 | $CH_2 + M = C + H_2 + M$            | 49 | $NH + NO = N_2O + H$         |
| 44 | $CHO + M = H + CO + M$              | 50 | $NH_3 + OH = NH_2 + H_2O$    |
| 45 | $C_4H_{10} + M = C_3H_7 + CH_3 + M$ | 51 | $NH_3 + O = NH_2 + OH$       |
| 46 | $C_3H_7 + M = C_2H_4 + CH_3 + M$    | 52 | $O_3 + OH = HO_2 + O_2$      |
| 47 | $H + NH_2 = NH + H_2$               | 53 | $O_2 + OH = H + O_3$         |
| 48 | $H + NH_3 = NH_2 + H_2$             | 54 | $O_3 + M = O_2 + O + M$      |

Роль горючего выполняет условный смесевый углеводород, состоящий из  $C_8H_{16}$  (на 75-95%) и  $n-C_4H_{10}$ .  $C_8H_{16}$ , как основной компонент горючего, в квазиглобальной двухступенчатой реакции (1 и 2) окисляется до  $CO$  через образование гипотетического альдегидного продукта  $C_4H_8O$  [2]. В свою очередь  $n-C_4H_{10}$  термически разлагается до

$C_3H_7$ ,  $C_2H_4$  и  $CH_3$  (реакции 45, 46), которые затем в серии реакций 28-44 реагируют до образования простейших углеводородных и кислородных соединений и до образования, в конечном, итоге  $CO_2$  (реакции 3-10). Некоторые из участвующих в этих реакциях веществ затем участвуют в образовании  $NO_x$ .

На основании литературных данных [2, 4-6, 8] принимается, что образование  $NO$  может протекать по 6 возможным химическим механизмам: в реакциях расширенного механизма Зельдовича (реакции 11-13), через  $N_2O$ -механизм (реакц. 14-18), через  $NO_2$ -механизм (реакц. 19-21), через появление  $HNO$  (реакц. 22, 23), в реакциях с образованием цианистых соединений типа  $CN$ ,  $HCN$  (реакц. 24-27) и аминов  $NH_i$  (реакц. 47-51).

В модель включен также блок образования и разрушения озона  $O_3$  (реакции 52-54).

Математическая модель построена на следующей системе уравнений [7-9].

1. Уравнение для скорости химической реакции:

а) для  $j$ -ой элементарной бимолекулярной реакции



Скорость образования вещества  $A$

$$\left( \frac{dy_A}{dt} \right)_j = -k'_j \cdot y_A^a \cdot y_B^b + k''_j \cdot y_C^c \cdot y_D^d, \quad (2)$$

где  $v_a, v_b, v_c, v_d$  - стехиометрические коэффициенты или число киломолей каждого из реагентов;  $k'_j, k''_j$  - константы скоростей прямой и обратной реакции, которые подсчитываются по модифицированному уравнению Аррениуса

$$k_j = A_j \cdot T^{b_j} \cdot \exp(-E_{актj} / RT), \quad (3)$$

в котором  $A_j, b_j$  и  $E_{актj}$  - константы, имеющие свое конкретное значение для  $k'_j$  и  $k''_j$ ;  $T$  - текущая температура исходных веществ и продуктов реакции;  $R$  - универсальная газовая постоянная.

б) для суммарной скорости образования вещества  $A$  в  $n$  реакциях

$$\frac{dy_A}{dt} = \sum_{j=1}^n \left( \frac{dy_A}{dt} \right)_j \quad (4)$$

2. Принцип детального равновесия, в соответствии с которым константы скоростей прямой и обратной  $j$ -ой элементарной реакции связа-

ны через константу химического равновесия реакции  $K_p$ . Она вычисляется через соотношение констант полной диссоциации каждого из участвующих в ней компонентов.

3. Константы полной диссоциации веществ определяются по изменению изобарно-изотермического потенциала, для вычисления которого, в свою очередь, требуются данные по полным молярным энтропиям и энтальпиям молекулярных и атомарных компонентов [9].

4. Полные молярные энтропии, энтальпии и теплоемкости компонентов вычисляются по специальным полиномам 7-ой степени [7].

5. Уравнение сохранения энергии в форме равенства суммарных полных энтальпий исходной горючей смеси и получающихся продуктов реакций [9].

6. Уравнение закона Дальтона.

7. Уравнения материального баланса, по которым производится контроль сохранения количества атомов  $O, H, N, C$  [2].

Расчеты выполнялись для элементарного объема зоны горения, в котором находится и сгорает гомогенная идеально перемешанная топливовоздушная смесь при следующих допущениях:

1. Смесь и продукты сгорания рассматриваются неподвижными в пространстве или движущимися с постоянной скоростью.

2. Взаимное скольжение отдельных частей смеси и молекулярная диффузия отсутствуют.

3. Химические реакции протекают при  $p = const$  и без тепло-массообмена с окружающей средой.

4. Излучение пламени отсутствует.

5. Внутри рассматриваемого объема зоны горения процессы перемешивания протекают бесконечно быстро.

Таким образом, в данной работе решается в чистом виде только задача химической кинетики.

Исходными данными для расчета являлись известные свойства топлива (горючего) и воздуха (окислителя); последовательно рассмотрено окисление горючего при следующих значениях коэффициента избытка воздуха  $\alpha = 0,8; 1,2$  и  $1,6$ , температуре воздуха  $T_k = 800$  К, давлении  $p_k = 40$  и  $50$  ат и температуре топлива  $T_T = 293$  К.

Расчет производился в следующей последовательности.

Этап I (равновесный состав). Для каждого варианта  $\alpha$ ,  $T_k$  и  $p_k$  определялись равновесные состав и температура продуктов сгорания  $T_{ад,пл}$  - адиабатическая температура пламени при условии полного окисления горючего [3] при  $p_k = const$  по методике из [7, 9].

**Этап II** (фронт «пламени»). Далее интервал температур ( $T_{ад.пл} - T_K$ ) разбивался на  $m$  участков ( $\eta = 1 \dots m$ ,  $m = 8 \dots 11$ ) и последовательно для каждого  $\eta$ -го из них определялось время  $\Delta\tau_\eta$ , за которое суммарный процесс «горения» выйдет на температурный уровень конца каждого из участков  $T_\eta$ , и одновременно состав продуктов сгорания для данного этапа развития реакции; при плавном увеличении времени расчет прерывался по моменту достижения равенства полных энтальпий горючей смеси и продуктов реакции; в конечном итоге определялось полное время горения и состав продуктов химического реагирования на момент завершения реакции (полного тепловыделения). Время  $\Delta\tau_\eta$  и состав продуктов сгорания на каждом временном шаге находились из решения системы выше перечисленных уравнений, основу которой составляла система жестких дифференциальных уравнений типа (4) химической кинетики. Система дифференциальных уравнений решалась специальными для подобных вычислительных задач методами Булирша-Штера и Розенброка.

**Этап III** (пребывание в «послепламенной» зоне). Найденный состав продуктов сгорания далее «выдерживался» при  $p_K, T_{ад.пл} = const$  в течение некоторого времени  $\Delta\tau = 6-12$  мс, в ходе и по истечении которого опять производился расчет состава продуктов химического реагирования по полной системе жестких дифференциальных уравнений. Таким образом в расчете моделировалось пребывание продуктов сгорания при высокой температуре в послепламенной зоне. Потери тепла из зоны не учитывались.

#### Динамика изменения температуры продуктов сгорания

При определении «времени сгорания во фронте пламени» (Этап II) время индукции не учитывалось. Расчеты показали, что суммарный процесс химического реагирования выходит на завершающий температурный уровень ( $T_{ад.пл}$ ) за время порядка 2-13 мкс (см. Таблицу 2), причем наиболее быстро при  $\alpha = 0,8$ . При давления 50 ат  $\Delta\tau_{гор}$  оказывалось на 14-15% меньше.

Таблица. 2

Время «горения»  $\Delta\tau_{гор}$ , мкс

| $\alpha$      | 0,8 | 1,2 | 1,6  |
|---------------|-----|-----|------|
| $p_K = 40$ ат | 2,3 | 5,6 | 13,2 |
| $p_K = 50$ ат | 2,0 | 4,4 | 11,6 |

## Анализ образования $NO_x$ в зоне окисления топлива

1.  $NO_2$  образуются в реакциях №19 и №20. Вклад этих реакций с ростом текущего значения температуры реакции  $T_\eta$  увеличивается, причем в реакции №20 с нелинейным нарастанием. Необходимо обратить внимание, что в обеих реакциях (табл.1) образование  $NO_2$  идет за счет изменения  $NO$  - добавления к  $NO$  еще одного атома  $O$ .

Закономерно, что скорость образования  $NO_2$  по реакции №20 оказывается наибольшей при  $\alpha = 1,2$  на завершающей стадии горения, когда температура выходит на уровень порядка  $T_\eta = 2490$  К. И далее при  $\alpha = 1,6$  скорость образования  $NO_2$  по этой реакции снижается, очевидно, уже по той преобладающей причине, что снижается  $T_\eta$ .

2. В образование  $N_2O$  при всех составах горючей смеси наибольший вклад вносят реакции №18 – на начальной и срединной стадии горения и №15 – на завершающей стадии горения. Причем вклад реакции №18 самый наибольший при  $\alpha = 0,8$  и чуть меньше при  $\alpha = 1,2$ , т.е. вблизи стехиометрии, хотя в прямом направлении реакция №18 идет как тримолекулярная. Причина этого очевидно связана с положительным влиянием высокой текущей температуры горения  $T_\eta$ , при которой большее количество имеется атомов кислорода  $O$ , как продукта диссоциации  $O_2$ .

3.  $NO$  образуется устойчиво на всех стадиях многих реакций:

- №№ 11 и 12 - «термического» механизма Зельдовича, но их вклад очень незначительный;

- №16 -  $N_2O$ - механизма, но вклад этой реакции в образование  $NO$  существенно меньше ( $\approx$  в  $10^4$  раз) по сравнению с вкладом реакции №18 в образование  $N_2O$ . То есть, при  $\alpha = 0,8$  много образуется  $N_2O$  на начальной и срединной стадии горения и незначительная доля его исчезает, превращаясь в  $NO$  по реакции №16. Такое соотношение вкладов в образование двух разных окислов азота можно объяснить прочностью атомарной связи в  $N_2$ .

- №49 – дает существенный вклад в образование  $NO$ . Причем, если при  $\alpha = 0,8...1,2$  вклад этой реакции преобладает (что указывает на положительную роль активности атомов  $H$ ), то при  $\alpha = 1,6$  на завершающей стадии горения вклад реакции №49 становится меньше вклада реакции №16.

- №27 – реакция «быстрого» механизма дает незначительный вклад

в образование  $NO$  на начальной и срединной стадии, но вклад этой реакции по мере повышения  $T_{\eta}$  плавно увеличивается и на завершающих стадиях горения эта реакция выходит на второе место после реакций №49 или №16.

Таким образом, основным поставщиком  $NO$  является  $N_2O$  в  $N_2O$ -механизме и в «быстром» механизме, причем при высоких температурах завершающих стадий горения. По сравнению с  $NO_2$  и  $N_2O$  абсолютная концентрация  $NO$  также оказывается наибольшей при  $\alpha = 1,2$  на срединной и завершающей стадиях горения; на начальной стадии концентрация  $NO$  меньше концентрации  $N_2O$ .

При увеличении давления газа с  $p_k = 40$  ат до 50 ат обрисованная выше картина меняется незначительно: концентрация всех рассмотренных окислов азота и в сумме концентрация  $NO_x$  в целом увеличиваются, но заметнее лишь на начальной и срединной стадиях горения; несколько усиливается вклад также и «термического механизма» Зельдовича.

#### **Анализ образования $NO_x$ в послепламенной зоне**

Как уже отмечалось выше, в послепламенной зоне основным влияющим фактором является время пребывания. При увеличении времени пребывания вклад «термического» механизма Зельдовича значительно усиливается по сравнению со вкладом других механизмов в образование  $NO$ , давая до 95...99% всех  $NO$ . При этом концентрации  $NO_2$  и  $N_2O$  хотя и несколько также увеличиваются, но остаются соизмеримыми со своими концентрациями на момент завершения окисления горючего. Концентрация  $NO_2$  ниже концентрации  $NO$  на 2-4 порядка, концентрация  $N_2O$  ниже концентрации  $NO_2$  еще на 2 порядка.

Выход концентрации  $NO$  на равновесный уровень происходит: при  $\alpha = 0,8$  примерно за 5 мс; при  $\alpha = 1,2$  – за 1-2 мс; при  $\alpha = 1,6$  за время большее 5 мс.

Необходимо отметить, что концентрации  $CO$  и несгоревших углеводородов  $UHC$  в послепламенной зоне несколько уменьшаются за первые 1-2 мс и далее практически уже не изменяются.

Добавим также, что полученные здесь результаты ещё раз подтвердили допустимость разделения процессов окисления горючего и образования  $NO$  в ряде упрощенных расчетных задач, и также допустимость моделирования образования  $NO$  за счет использования только механизма Зельдовича (реакции №№ 11-13).

## Заключение

Полученные результаты по влиянию  $\alpha$ ,  $p_k$  и времени пребывания на образование  $NO_x$  с учетом известных норм, ограничивающих эмиссию окислов азота, позволяют отметить следующее.

Для выполнения самых жестких норм ЕРА -  $EI_{NOx} \leq 5$  г/кг-топлива на крейсерском режиме необходимо обеспечивать в зоне горения при  $\alpha = 1,6$  время пребывания  $\leq 3$  мс – при  $p_k = 40$  ат и  $\leq 2$  мс – при  $p_k = 50$  ат.

Для получения на максимальном режиме  $EI_{NOx} \leq 12$  г/кг-топлива необходимо при  $\alpha = 1,6$  иметь время пребывания  $\leq 4$  мс.

Для получения на максимальном режиме  $EI_{NOx} \leq 16...30$  г/кг-топлива необходимо при  $p_k = 40$  ат иметь время пребывания  $\leq 1$  мс - при  $\alpha = 1,2$  и  $\leq 6$  мс – при  $\alpha = 1,6$ .

## Список литературы

1. Диденко А.А. Упрощенная математическая модель кинетики окисления углеводородного топлива и образования NO. // Тез. докл. IV Всеросс. науч.-техн. конф. «Процессы горения, теплообмена и экология тепловых двигателей». – Самара, 2002.-С.59-66.
2. Аналитическая модель образования окиси азота в камере сгорания газотурбинного двигателя./ Roberts R., Aceto L.D., Kollrack R. др. // Ракетная техника и космонавтика. -1972. -№ 6. –С.131-139.
3. Диденко А.А. Расчет равновесного состава и температуры продуктов сгорания для гомогенной керосино-воздушной смеси. // Тез. докл. IV Всеросс. науч.-техн. конф. «Процессы горения, теплообмена и экология тепловых двигателей». – Самара, 2002.-С.54-58.
4. Лефевр А.Х. Процессы в камерах сгорания ГТД. / Перевод с англ. под ред. В.Е.Дорошенко. –М.: Мир,1986. -566с.
5. Образование и разложение загрязняющих веществ в пламени. / Под ред. Н.А. Чигир // Перевод с англ. под ред. Ю.Ф.Дитякина. –М.: Машиностроение, 1981. -407с.
6. Roberts R, Firentino A.J., Diehl L. Результаты выполнения программы снижения эмиссии загрязняющих веществ в трубчато-кольцевых камерах сгорания ГТД//Новости зарубежной науки и техники. Сер. Двигатели для авиации и космонавтики. –М.: ЦИАМ. -1978. №1. –С.4-11.
7. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: Справ. в 10 т. / Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф. и др. Под ред. акад. Глушко В.П.. –М.: ВИНТИ, 1971, Т.1. – 266с.
8. Химия горения. / Под ред. У.Гардинера // Перевод с англ. под ред. И.С.Заслонко. –М.: Мир, 1988. -461с.
9. Щетинков Е.С. Физика горения газов. –М.: Наука, 1965. -740с.