

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И СУРРОГАТ КЕРОСИНА ДЛЯ РАСЧЁТА ЭМИССИИ КАНЦЕРОГЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ГАЗОТУРБИНЫМИ ДВИГАТЕЛЯМИ

© 2022

- А. С. Семенихин** аспирант кафедры теплотехники и тепловых двигателей; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва; semenikhin.as@ssau.ru
- Д. В. Идрисов** аспирант кафедры теплотехники и тепловых двигателей; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва; idrisov57@yandex.ru
- И. В. Чечет** кандидат технических наук, доцент кафедры теплотехники и тепловых двигателей; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва; chechet@ssau.ru
- С. Г. Матвеев** кандидат технических наук, профессор кафедры теплотехники и тепловых двигателей; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва; msg@ssau.ru
- С. В. Лукачев** доктор технических наук, профессор кафедры теплотехники и тепловых двигателей; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва; lukachev@ssau.ru

Для расчёта эмиссии канцерогенных полициклических ароматических углеводородов камерами сгорания авиационных газотурбинных двигателей разработана кинетическая модель «А17», отличающаяся новыми блоками элементарных химических реакций окисления углеводородных соединений и синтеза полициклических ароматических углеводородов. Результаты валидации модели показали удовлетворительное согласование с экспериментальными данными и возможность её применения для описания процессов горения в камерах сгорания газотурбинных двигателей. Проведён обзор и численное исследование для 14 суррогатов (модельных топлив) авиационного керосина, горение которых может быть описано с помощью модели «А17». Моделирование стабилизированного пламени предварительно подготовленной смеси показало эффективность суррогатов Drexel, Liu, su4, UM1, прогнозы которых удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными и обеспечивают ожидаемые уровни концентрации полициклических ароматических углеводородов. Расчёты показывают зависимость концентрации наиболее канцерогенного полициклического ароматического углеводорода – бенз(а)пирена и отношения основных продуктов горения CO₂/H₂O от молярной массы топлива. Для экспериментально определённого значения молярной массы керосина ТС-1 наименьшее отклонение (до 0,25%) демонстрируют суррогаты su4 и UM1. По причине наилучшей прогностической способности для времени задержки воспламенения, нормальной скорости распространения пламени, продуктов пиролиза и горения суррогаты su4 и UM1 могут быть выбраны для расчёта эмиссии канцерогенных полициклических ароматических углеводородов камерами сгорания авиационных газотурбинных двигателей.

Суррогат керосина; кинетическая модель горения керосина; полициклические ароматические углеводороды; бенз(а)пирен

Цитирование: Семенихин А.С., Идрисов Д.В., Чечет И.В., Матвеев С.Г., Лукачев С.В. Кинетическая модель и суррогат керосина для расчёта эмиссии канцерогенных углеводородов газотурбинными двигателями // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. 2022. Т. 21, № 3. С. 58-68. DOI: 10.18287/2541-7533-2022-21-3-58-68

Введение

Горение углеводородных топлив в камерах сгорания (КС) авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) и силовых установок сопровождается эмиссией загрязняющих веществ, среди которых особую опасность представляют сажистые частицы и предшествующие им канцерогенные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), состоящие из нескольких ароматических колец с общей парой атомов углерода. Негативное влияние ПАУ на живые организмы было темой многих научных исследований и их мутагенное воздействие было неоднократно доказано. По этой причине государственные организации и ведущие предприятия устанавливают предельно допустимые концентрации ПАУ в рабочей зоне и окружающей среде, продуктах питания и т.д. Наиболее канцерогенным ПАУ считается состоящий из пяти ароматических колец бенз(а)пирен (БП). В связи с этим он был выбран как индикатор канцерогенной активности среды, а вклад других ПАУ был ранжирован с использованием коэффициентов токсической эквивалентности.

Удельный выброс БП с отработавшими газами для авиационных ГТД $EI_{\text{БП}} = 50 \dots 450$ мкг/кг топлива, что значительно выше, чем для двигателей внутреннего сгорания ($EI_{\text{БП}} = 1 \dots 110$ мкг/кг) и теплоэнергетических котлов ($EI_{\text{БП}} = 0,1 \dots 9$ мкг/кг) [1]. Необходимость применения углеводородных топлив в транспортном секторе и энергетике сохранится ещё многие десятилетия, поэтому снижение выбросов ПАУ и сажи на этапе проектирования и совершенствования КС авиационных ГТД является важной экологической и инженерной задачей, решение которой требует тщательного анализа внутрикамерных процессов.

Процессы испарения и горения авиационного керосина являются актуальной темой современных исследований. Состав керосина зависит от марки, сырья и производителя, его точный химический состав определить невозможно и в вычислениях используют модельные топлива (суррогаты), состоящие из нескольких хорошо изученных компонентов. В результате исследований последних десяти лет были разработаны суррогаты для решения конкретных задач, однако универсального модельного топлива на данный момент не существует. При этом влияние компонентного состава суррогатов керосина на эмиссию канцерогенных ПАУ ранее не исследовалось.

Концентрации канцерогенных ПАУ в пламени невелики, а механизмы их образования зависят от температуры, давления и концентраций многих химических веществ. По этой причине прогнозирование ПАУ в КС авиационных ГТД возможно только при одновременном использовании моделей газовой динамики и детальной химической кинетики. Однако прямое численное моделирование (DNS) КС ГТД остаётся крайне ресурсоёмким даже для современных суперкомпьютерных технологий, в связи с чем для определения концентраций вредных веществ используют математические модели описания термохимического состояния (кинетические реакторы), параметры и последовательность которых определяют из трёхмерного CFD расчёта. Точность реакторного прогнозирования зависит от состава модельного топлива, достоверного представления отдельных зон КС соответствующими кинетическими реакторами, а также полноты и точности используемой кинетической модели.

Кинетические модели роста ПАУ учитывают сотни веществ и тысячи реакций. Существующие на данный момент кинетические модели горения перспективных суррогатов керосина не содержат БП в отличие от некоторых моделей горения природного газа. При этом, ввиду разнообразия всех возможных взаимодействий, многие механизмы реакций в полной степени не изучены и являются предметом современных исследований.

Учитывая изложенное, целью настоящей работы является разработка кинетической модели горения и выбор соответствующих суррогатов авиационного керосина для прогнозирования эмиссии БП камерами сгорания авиационных ГТД.

Кинетическая модель горения суррогатов керосина

Для прогнозирования эмиссии БП при сжигании перспективных суррогатов керосина в настоящей работе была разработана новая кинетическая модель. Построение модели – сложный процесс, требующий большого числа теоретических и экспериментальных исследований. Поэтому при разработке моделей обычно используют уже имеющиеся прототипы. В данной работе в качестве прототипов для дальнейшей модификации были приняты модели Ю. Ванга (JetSurf 2.0), И. Ранзи (POLIMI) и И.В. Чечета [2 – 4]. Совершенствование прототипов осуществляется поэтапно посредством полуавтоматизированных алгоритмов слияния, анализа и редуцирования программных пакетов Chemkin [5] и Kintech Workbench [6]. После каждой модификации модели проводится её валидация для ряда компонентов по таким параметрам как время задержки воспламенения и нормальная скорость распространения пламени.

В результате проведённого анализа формируемая кинетическая модель была расширена реакциями образования ПАУ из работ Г. Бланкуарта, Ю. Ванга, А. Раджа, Н.А. Славинской [7 – 10], а также результатами исследований, проводимых в Самарском университете. Большое значение для механизмов роста ПАУ имеют реакции отрыва водорода. Высокоточным методом G3(MP2,CC) квантовой химии были исследованы реакции Н отрыва от хризена и БП распространёнными в пламени радикалами Н, СН₃, ОН, С₃Н₃ [11].

В работах М. Френклаха и А.М. Мебеля [12] был предложен механизм образования зародышей сажистых частиц за счёт димеризации ПАУ с образованием мостиковых «E-bridge» химических связей. Данный механизм был исследован для взаимодействия нафталина и аценафтилена. Результаты G3(MP2,CC) вычислений позволяют моделировать образование в пламени аценафто(1,2-а)аценафтилена – ПАУ, способного продолжать поверхностный рост и участвовать в зарождении сажистых частиц [13; 14].

Пятичленные циклы в составе ПАУ широко распространены и наблюдаются экспериментально. В связи с этим было проведено исследование преобразований пятичленного цикла в составе циклопентафенантрена за счёт реакции отрыва водорода и присоединения ацетилен (НАСА механизм). Результаты G3(MP2,CC) вычислений показали, что доминирующий механизм зависит от концентраций реагентов, а также позиции отрываемого водорода [15].

Пара-, орто- и мета-ксилолы присутствуют в составе многих топлив нефтяного происхождения и являются компонентами суррогатов авиационного топлива. Однако существующие модели не учитывают структуру изомеров. Поэтому были проведены G3(MP2,CC) исследования реакций окисления ксилолов и рассчитаны скорости отрыва водорода от метильной группы различными радикалами, образующимися в процессе горения: Н, С₃Н₅, С₂Н₅, СН₃, С₂Н₃, С₃Н₃, НО₂. При горении образуются различные кислородсодержащие соединения, такие как спирты, альдегиды, кетоны и другие. Одним из самых важных веществ, образующихся при сжигании углеводородного топлива, является кетен (СН₂СО). По этой причине было выполнено исследование реакций кетена с радикалами ОН, СН₂ и СН₃ [16 – 18].

С учётом проведённых исследований была разработана кинетическая модель «А17» из 374 веществ и 2719 реакций. Модель была валидирована по экспериментальным данным для времени задержки воспламенения и нормальной скорости распространения пламени углеводородов, составляющих суррогаты керосина. Расчёты времени задержки воспламенения удовлетворительно согласуются с экспериментальными зна-

чениями ведущих лабораторий мира [1]. Для нормальной скорости распространения пламени использованы собственные результаты, полученные на экспериментальной установке Heat Flux для н-декана, бензола, метилциклогексана и бутилциклогексана [1]. Погрешность экспериментального метода не превышает ± 1 см/с. Результаты моделирования показывают, что модель «A17» имеет погрешность в пределах 15% для вычислений зависимости нормальной скорости распространения пламени углеводородов (S_L), используемых в модельных топливах, от коэффициента избытка топлива (ϕ) (рис. 1), что является удовлетворительным показателем для современных кинетических моделей.

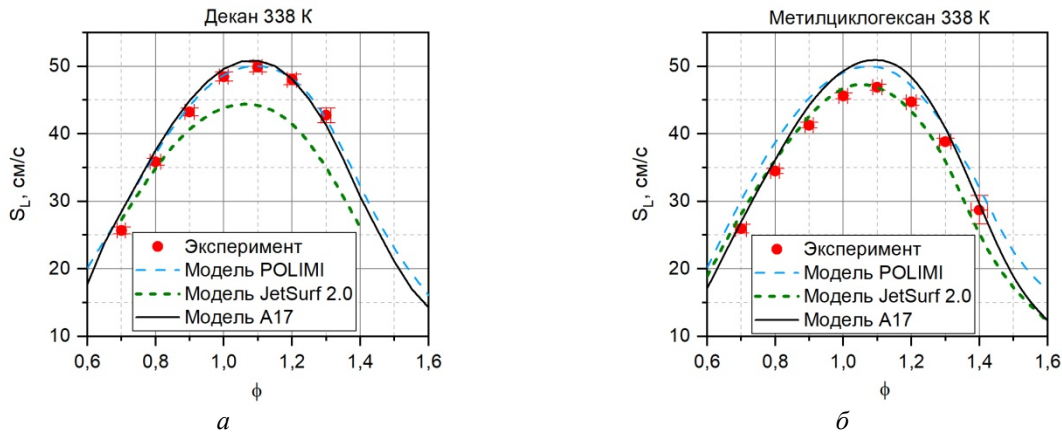


Рис. 1. Результаты расчётно-экспериментального исследования зависимости нормальной скорости распространения пламени (S_L) декана (а); метилциклогексана (б) от коэффициента избытка топлива (ϕ)

Количество экспериментальных данных для концентраций ПАУ в пламени в известной литературе ограничено. Валидация модели проведена по данным из работы М. Касталди для горения смеси $C_2H_4-O_2-Ar$ [19]. Представленные на рис. 2 результаты показывают, что разработанная модель «A17» позволяет определять конечные концентрации предшествующих бенз(а)пирену ПАУ над плитой горелки с максимальным отклонением до 50%, что является отличным показателем для современных кинетических моделей.

Результаты расчётно-экспериментальных исследований показали возможность применения разработанной модели «A17» для прогнозирования эмиссии бенз(а)пирена как индикатора присутствия канцерогенных ПАУ в продуктах сгорания.

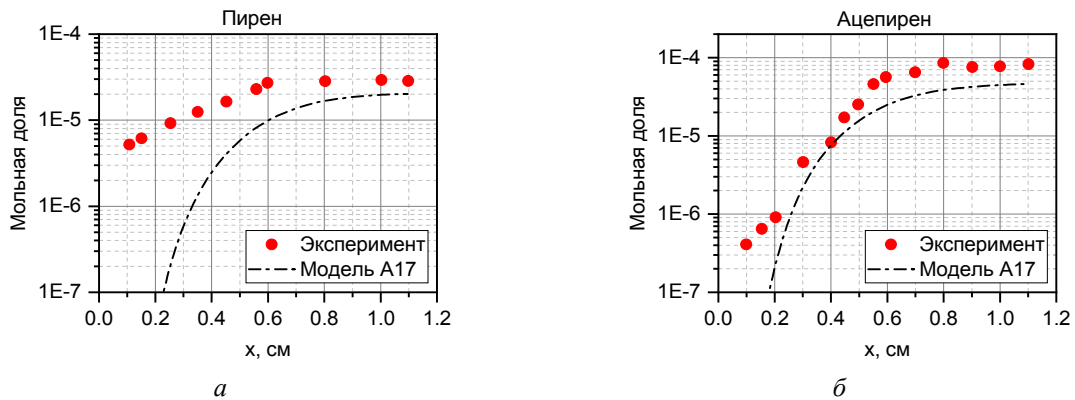


Рис. 2. Результаты прогнозирования концентрации ПАУ в пламени подготовленной этилен-кислород-аргоновой смеси (21,3% C_2H_4 ; 20,9% O_2 ; 57,8% Ar (моль)) при атмосферном давлении от высоты над горелкой (x). Опытные данные из работы М. Касталди [19]

Выбор суррогата керосина для расчёта эмиссии ПАУ

В результате проведённого анализа выбрано 14 вариантов модельного топлива для последующей валидации. Суррогаты Liu [20] и UM1 [21] разработаны с учётом молярной массы топлива, отношения атомов Н/С, цетанового числа и порогового индекса сажеобразования. Суррогаты Самарского университета su1, su2, su3, su4, su10, su11 [22; 23], а также Lindstedt [24] и Dean [25] дополнительно учитывают плотность и концентрации химических компонентов. Surrogate A, B, C [26] и Drexel [27] сформированы для описания самовоспламенения и погасания ламинарного диффузионного пламени.

Моделирование стабилизированного над горелкой пламени керосина французской марки TR0 из работы [28] (2,95% TR0; 28,64% O₂; 68,41% N₂ (моль); T = 473 К, P = 1 атм), показало эффективность суррогатов Drexel, Liu, su4, UM1. Проведённый обзор не выявил экспериментальных данных для концентраций ПАУ в модельном пламени предварительно испарённого керосина. Однако существующие экспериментальные данные для других топлив (гептан, этилбензол, додекан, продуктов пиролиза угля) показывают, что в случае стабилизованного при схожих условиях пламени конечная концентрация пирена может достигать 0,1...40 ppm и выше [1]. Ожидаемый уровень концентрации БП представлен на рис. 3, а и может быть достигнут при использовании суррогатов Drexel, Liu, su4, UM1 и su1, которые также удовлетворительно описывают отношение конечных концентраций основных продуктов горения CO₂/H₂O (рис. 3, б) [1]. Расчёты показывают, что концентрация БП и отношение основных продуктов горения зависят от молярной массы топлива. Для экспериментально определённого значения молярной массы керосина TC-1 наименьшее отклонение (до 0,25%) демонстрируют суррогаты su4 и UM1 [1]. Численное исследование времени задержки воспламенения и нормальной скорости распространения пламени керосина Jet-A и керосина RP-3 показало, что суррогаты Surrogate A, B, C, Drexel, UM1, su1 и su4 наилучшим образом описывают массивы экспериментальных данных [1]. По причине наилучшей прогностической способности для рассмотренных характеристик суррогаты su4 и UM1 (табл. 1) могут быть выбраны для расчёта эмиссии канцерогенных ПАУ камерами сгорания авиационных ГТД [1].

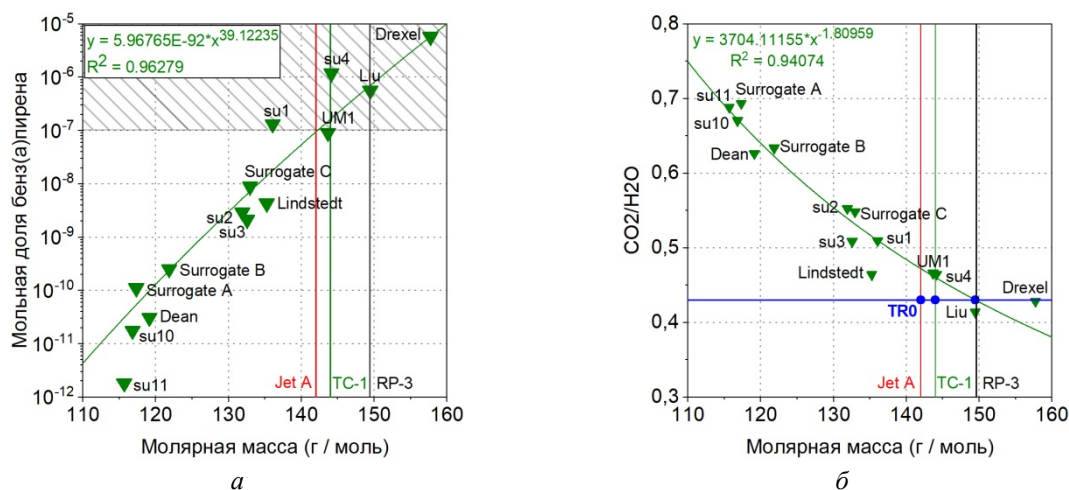


Рис. 3. Расчётная зависимость:

а – конечной концентрации бенз(а)пирена для различных суррогатов от молярной массы топлива;

б – отношения концентрации конечных продуктов CO₂/H₂O (моль)

для различных суррогатов от молярной массы топлива.

Ожидаемый уровень эмиссии ПАУ выделен штриховкой.

Экспериментально определённые значения обозначены прямыми линиями [1]

Таблица 1. Состав суррогатов авиационного керосина (мольные доли, %)

№	Суррогат	Н-декан	Н-додекан	Изоцетан	Метилциклогексан	Тетралин	Толуол
1	su4	49,87	–	12,84	15,3	21,99	–
2	UM1	–	38,63	14,8	23,39	–	23,18

Заключение

В результате проведённого исследования разработана и валидирована кинетическая модель «A17» из 374 веществ и 2719 реакций для математического описания процессов горения керосина ТС-1 с образованием ПАУ в КС авиационных ГТД, отличающаяся новыми блоками химических реакций окисления углеводородов и синтеза ПАУ. Разработанная модель удовлетворительно описывает нормальную скорость распространения пламени углеводородов, используемых при разработке суррогата авиационного керосина (отличие от экспериментальных зависимостей не более чем на 15%) и время задержки воспламенения.

Проведено численное исследование для 14 суррогатов авиационного керосина, горение которых описывается с помощью разработанной модели «A17». Основными параметрами, характеризующими керосин ТС-1, были приняты отношения основных продуктов горения $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ и экспериментально определённое значение молярной массы. Показано, что для прогнозирования эмиссии БП камерами сгорания авиационных ГТД следует использовать суррогаты su4 и UM1. Эти же суррогаты могут быть применены для моделирования горения керосина Jet-A. Для керосина RP-3 предлагается суррогат Liu.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-38-90241.

Библиографический список

1. Семенихин А.С. Метод расчёта эмиссии канцерогенных полициклических ароматических углеводородов камерами сгорания авиационных газотурбинных двигателей. Дис. ... канд. техн. наук. Самара, 2022. 156 с.
2. Чечет И.В. Методика определения эмиссии канцерогенных ароматических углеводородов камерами сгорания газотурбинных двигателей и установок. Дис. ... канд. техн. наук. Самара, 2018. 149 с.
3. Wang H., Dames E., Sirjean B., Sheen D.A., Tango R., Violi A., Lai J.Y.W., Egolfopoulos F.N., Davidson D.F., Hanson R.K., Bowman C.T., Law C.K., Tsang W., Cernansky N.P., Miller D.L., Lindstedt R.P. A high-temperature chemical kinetic model of n-alkane (up to n-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, n-propyl and n-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures, JetSurF version 2.0. September 19, 2010. <http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.html>
4. Ranzi E., Frassoldati A., Grana R., Cuoci A., Faravelli T., Kelley A.P., Law C.K. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels // Progress in Energy and Combustion Science. 2012. V. 38, Iss. 4. P. 468-501. DOI: 10.1016/j.pecs.2012.03.004
5. ANSYS Chemkin Theory Manual 17.0. San Diego: Reaction Design, 2015. 412 p.
6. Белов Г.В., Деминский М.А., Иориш В.С., Потапкин Б.В. Информационная система по физико-химическим свойствам программного комплекса «Chemical

Workbench» // Сб. тезисов XI Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2001) (2-6 июля 2001 г., Москва-Истра, Россия). М.: Изд-во МАИ, 2001. P. 75-76.

7. Blanquart G., Pitsch H. Thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from G3MP2B3 calculations // *Journal of Physical Chemistry A*. 2007. V. 111, Iss. 28. P. 6510-6520. DOI: 10.1021/jp068579w

8. Raj A., Prada I.D.C., Amer A.A., Chung S.H. A reaction mechanism for gasoline surrogate fuels for large polycyclic aromatic hydrocarbons // *Combustion and Flame*. 2012. V. 159, Iss. 2. P. 500-515. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.08.011

9. Wang Y., Raj A., Chung S.H. A PAH growth mechanism and synergistic effect on PAH formation in counterflow diffusion flames // *Combustion and Flame*. 2013. V. 160, Iss. 9. P. 1667-1676. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.03.013

10. Slavinskaya N.A., Frank P. A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames // *Combustion and Flame*. 2009. V. 156, Iss. 9. P. 1705-1722. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.04.013

11. Semenikhin A.S., Savchenkova A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Liu Z., Frenklach M., Mebel A.M. Rate constants for H abstraction from benzo(a)pyrene and chrysene: A theoretical study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. V. 19, Iss. 37. P. 25401-25413. DOI: 10.1039/c7cp05560a

12. Frenklach M., Mebel A.M. On the mechanism of soot nucleation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. V. 22, Iss. 9. P. 5314-5331. DOI: 10.1039/D0CP00116C

13. Semenikhin A.S., Savchenkova A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Frenklach M., Mebel A.M. On the mechanism of soot nucleation. II. E-bridge formation at the PAH bay // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022. V. 22, Iss. 30. P. 17196-17204. DOI: 10.1039/d0cp02554b

14. Frenklach M., Semenikhin A.S., Mebel A.M. On the mechanism of soot nucleation. III. The fate and facility of the E-Bridge // *Journal of Physical Chemistry A*. 2021. V. 125, Iss. 31. P. 6789-6795. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c04936

15. Semenikhin A.S., Savchenkova A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Frenklach M., Mebel A.M. Transformation of an embedded five-membered ring in polycyclic aromatic hydrocarbons via the hydrogen-abstraction-acetylene-addition mechanism: A theoretical study // *Journal of Physical Chemistry A*. 2021. V. 125, Iss. 16. P. 3341-3354. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c00900

16. Savchenkova A.S., Semenikhin A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Konnov A.A., Mebel A.M. Mechanism and rate constants of the CH₂ + CH₂CO reactions in triplet and singlet states: A theoretical study // *Journal of Computational Chemistry*. 2019. V. 40, Iss. 2. P. 387-399. DOI: 10.1002/jcc.25613

17. Savchenkova A.S., Semenikhin A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Konnov A.A., Mebel A.M. Rate constants calculations of the CH₂ + CH₂CO reactions in triplet and singlet states by ab initio methods // *Proceedings of the International Conference on Combustion Physics and Chemistry (July, 24-28, 2018, Samara, Russian Federation)*. Samara: Publishing OOO «Insoma-Press», 2018. P. 102.

18. Savchenkova A.S., Semenikhin A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Konnov A.A., Mebel A.M. Revisiting diacetyl and acetic acid flames: The role of the ketene + OH reaction // *Combustion and Flame*. 2020. V. 218. P. 28-41. DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.04.021

19. Castaldi M.J., Marinov N.M., Melius C.F., Huang J., Senkan S.M., Pit W.J., Charles K. Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame // *Symposium (International) on Combustion*. 1996. V. 26, Iss. 1. P. 693-702. DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80277-3

20. Liu J., Hu E., Zeng W., Zheng W. A new surrogate fuel for emulating the physical and chemical properties of RP-3 kerosene // *Fuel*. 2020. V. 259. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116210
21. Kim D., Martz J., Violi A. A surrogate for emulating the physical and chemical properties of conventional jet fuel // *Combustion and Flame*. 2014. V. 161, Iss. 6. P. 1489-1498. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.12.015
22. Матвеев С.Г. Разработка компонентного состава суррогата авиационного керосина для моделирования рабочего процесса камеры сгорания газотурбинного двигателя // *Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение*. 2019. Т. 18, № 1. С. 78-87. DOI: 10.18287/2541-7533-2019-18-1-78-87
23. Коломзаров О.В., Абрашкин В.Ю., Зубрилин И.А., Матвеев С.Г., Гамируллин М.Д., Азимов Р.А., Сипатов А.М. Экспериментальное исследование горения предварительно испарённого суррогата авиационного керосина в модельной камере сгорания // *Сб. докладов Международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития двигателестроения» (23-25 июня 2021 г., Самара, Россия)*. Т. 2. Самара: Издательство Самарского университета, 2021. С. 158-159.
24. Lindstedt R.P., Maurice L.Q. Detailed chemical-kinetic model for aviation fuel // *Journal of Propulsion and Power*. 2000. V. 16, Iss. 2. P. 187-195. DOI: 10.2514/2.5582
25. Dean A.J., Penyazkov O.G., Sevruk K.L., Varatharajan B. Autoignition of surrogate fuels at elevated temperatures and pressures // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2007. V. 31, Iss. 2. P. 2481-2488. DOI: 10.1016/j.proci.2006.07.162
26. Humer S., Frassoldati A., Granata S., Faravelli T., Ranzi E., Seiser R., Seshadri K. Experimental and kinetic modeling study of combustion of JP-8, its surrogates and reference components in laminar nonpremixed flows // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2007. V. 31, Iss. 1. P. 393-400. DOI: 10.1016/j.proci.2006.08.008
27. Colket M., Edwards T., Williams S., Cernansky P.N., Miller D.L., Egolfopoulos F., Lindstedt P., Seshadri K., Dryer F.L., Law C.K., Friend D., Lenhart D.B., Pitsch H., Sarofim A., Smooke M., Tsang W. Development of an experimental database and kinetic models for surrogate jet fuels // *45th AIAA Aerospace Sciences Meeting (January, 8-11, 2007, Reno, Nevada, USA)*. V. 14. P. 9446-9466.
28. Doute C., Delfau J., Akrich R., Vovelle C. Chemical structure of atmospheric pressure premixed n-decane and kerosene flames // *Combustion Science and Technology*. 1995. V. 106, Iss. 4-6. P. 327-344. DOI: 10.1080/00102209508907785

KINETIC MODEL AND KEROSENE SURROGATE FOR CALCULATING GAS TURBINE ENGINE EMISSION OF CARCINOGENIC HYDROCARBONS

© 2022

- A. S. Semenikhin** Postgraduate Student of the Department of Thermal Engineering and Thermal Engines; Samara National Research University, Samara, Russian Federation; semenikhin.as@ssua.ru
- D. V. Idrisov** Postgraduate Student of the Department of Thermal Engineering and Thermal Engines; Samara National Research University, Samara, Russian Federation; idrisov57@yandex.ru
- I. V. Chechet** Candidate of Science (Engineering), Associate Professor of the Department of Thermal Engineering and Thermal Engines, Samara National Research University, Samara, Russian Federation; chechet@ssau.ru

S. G. Matveev Candidate of Science (Engineering), Professor of the Department of Thermal Engineering and Thermal Engines; Samara National Research University, Samara, Russian Federation; msg@ssau.ru

S. V. Lukachev Doctor of Science (Engineering), Professor of the Department of Thermal Engineering and Thermal Engines; Samara National Research University, Samara, Russian Federation; lukachev@ssau.ru

To calculate the emission of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons by the combustion chambers of aircraft gas turbine engines, the A17 kinetic model has been developed, characterized by new blocks of elementary chemical reactions of hydrocarbon compounds oxidation and synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons. The results of model validation showed satisfactory agreement with the experimental data and the possibility of applying the model to describe combustion processes in gas turbine engine combustion chambers. A review and numerical study was carried out for 14 surrogates (model fuels) of aviation kerosene, the combustion of which can be described using the A17 model. Simulation of stabilized flame of a previously prepared mixture showed the effectiveness of Drexel, Liu, su4, UM1 surrogates, the predictions for which agree satisfactorily with the experimental data and provide the expected levels of concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons. The calculations show the dependence of the concentration of the most carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon – benzo(a)pyrene, and the ratio of the main combustion products CO₂/H₂O on the molar mass of the fuel. For the experimentally determined value of the molar mass of kerosene TS-1, the smallest deviation (up to 0.25%) is demonstrated by the su4 and UM1 surrogates. Due to the best predictive capability for the ignition delay time, normal flame propagation speed, pyrolysis and combustion products, the su4 and UM1 surrogates can be chosen to calculate the emission of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons from aircraft gas turbine engine combustion chambers.

Kerosene surrogate; kerosene combustion kinetic model; polycyclic aromatic hydrocarbons; benzo(a)pyrene

Citation: Semenikhin A.S., Idrisov D.V., Chechet I.V., Matveev S.G., Lukachev S.V. Kinetic model and kerosene surrogate for calculating gas turbine engine emission of carcinogenic hydrocarbons. *Vestnik of Samara University. Aerospace and Mechanical Engineering*. 2022. V. 21, no. 3. P. 58-68. DOI: 10.18287/2541-7533-2022-21-3-58-68

References

1. Semenikhin A.S. *Metod rascheta emissii kantserogennykh politsiklicheskikh aromaticsikh uglevodorodov kamerami sgoraniya aviatsionnykh gazoturbinnnykh dvigateley. Dis. ... kand. tekhn. nauk* [Method for calculating emissions of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion chambers of aircraft gas turbine engines. Cand.eng. sci. diss]. Samara, 2022. 156 p.
2. Chechet I.V. *Metodika opredeleniya emissii kantserogennykh aromaticsikh uglevodorodov kamerami sgoraniya gazoturbinnnykh dvigateley i ustanovok. Dis. ... kand. tekhn. nauk* [Method for determining the emission of carcinogenic aromatic hydrocarbons by combustion chambers of gas turbine engines and power plants. Cand.eng. sci. diss]. Samara, 2018. 149 p.
3. Wang H., Dames E., Sirjean B., Sheen D.A., Tango R., Violi A., Lai J.Y.W., Egolfopoulos F.N., Davidson D.F., Hanson R.K., Bowman C.T., Law C.K., Tsang W., Cernansky N.P., Miller D.L., Lindstedt R.P. A high-temperature chemical kinetic model of n-alkane (up to n-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, n-propyl and n-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures, JetSurF version 2.0. September 19, 2010. Available at: <http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.html>
4. Ranzi E., Frassoldati A., Grana R., Cuoci A., Faravelli T., Kelley A.P., Law C.K. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012. V. 38, Iss. 4. P. 468-501. DOI: 10.1016/j.pecs.2012.03.004

5. ANSYS Chemkin Theory Manual 17.0. San Diego: Reaction Design, 2015. 412 p.
6. Belov G.V., Deminsky M.A., Iorish V.S., Potapkin B.V. The information system on physico-chemical properties of software package «Chemical Workbench». *Proceedings of the XI International Conference on Computational Mechanics and Modern Applied Software Systems (July, 2-6, 2001, Moscow-Istra, Russian Federation)*. Moscow: MAI Publ., 2001. P. 75-76. (In Russ.)
7. Blanquart G., Pitsch H. Thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from G3MP2B3 calculations. *Journal of Physical Chemistry A*. 2007. V. 111, Iss. 28. P. 6510-6520. DOI: 10.1021/jp068579w
8. Raj A., Prada I.D.C., Amer A.A., Chung S.H. A reaction mechanism for gasoline surrogate fuels for large polycyclic aromatic hydrocarbons. *Combustion and Flame*. 2012. V. 159, Iss. 2. P. 500-515. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.08.011
9. Wang Y., Raj A., Chung S.H. A PAH growth mechanism and synergistic effect on PAH formation in counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame*. 2013. V. 160, Iss. 9. P. 1667-1676. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.03.013
10. Slavinskaya N.A., Frank P. A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames. *Combustion and Flame*. 2009. V. 156, Iss. 9. P. 1705-1722. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.04.013
11. Semenikhin A.S., Savchenkova A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Liu Z., Frenklach M., Mebel A.M. Rate constants for H abstraction from benzo(a)pyrene and chrysene: A theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. V. 19, Iss. 37. P. 25401-25413. DOI: 10.1039/c7cp05560a
12. Frenklach M., Mebel A.M. On the mechanism of soot nucleation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. V. 22, Iss. 9. P. 5314-5331. DOI: 10.1039/D0CP00116C
13. Semenikhin A.S., Savchenkova A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Frenklach M., Mebel A.M. On the mechanism of soot nucleation. II. E-bridge formation at the PAH bay. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022. V. 22, Iss. 30. P. 17196-17204. DOI: 10.1039/d0cp02554b
14. Frenklach M., Semenikhin A.S., Mebel A.M. On the Mechanism of soot nucleation. III. The Fate and facility of the E-Bridge. *Journal of Physical Chemistry A*. 2021. V. 125, Iss. 31. P. 6789-6795. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c04936
15. Semenikhin A.S., Savchenkova A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Frenklach M., Mebel A.M. Transformation of an embedded five-membered ring in polycyclic aromatic hydrocarbons via the hydrogen-abstraction-acetylene-addition mechanism: A Theoretical study. *Journal of Physical Chemistry A*. 2021. V. 125, Iss. 16. P. 3341-3354. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c00900
16. Savchenkova A.S., Semenikhin A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Konnov A.A., Mebel A.M. Mechanism and rate constants of the CH₂ + CH₂CO reactions in triplet and singlet states: A theoretical study. *Journal of Computational Chemistry*. 2019. V. 40, Iss. 2. P. 387-399. DOI: 10.1002/jcc.25613
17. Savchenkova A.S., Semenikhin A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Konnov A.A., Mebel A.M. Rate constants calculations of the CH₂ + CH₂CO reactions in triplet and singlet states by ab initio methods. *Proceedings of the International Conference on Combustion Physics and Chemistry (July, 24-28, 2018, Samara, Russian Federation)*. Samara: Publishing OOO «Insoma-Press», 2018. P. 102.
18. Savchenkova A.S., Semenikhin A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Konnov A.A., Mebel A.M. Revisiting diacetyl and acetic acid flames: The role of the ketene + OH reaction. *Combustion and Flame*. 2020. V. 218. P. 28-41. DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.04.021
19. Castaldi M.J., Marinov N.M., Melius C.F., Huang J., Senkan S.M., Pit W.J., Charles K. Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic

hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame. *Symposium (International) on Combustion*. 1996. V. 26, Iss. 1. P. 693-702. DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80277-3

20. Liu J., Hu E., Zeng W., Zheng W. A new surrogate fuel for emulating the physical and chemical properties of RP-3 kerosene. *Fuel*. 2020. V. 259. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116210

21. Kim D., Martz J., Violi A. A surrogate for emulating the physical and chemical properties of conventional jet fuel. *Combustion and Flame*. 2014. V. 161, Iss. 6. P. 1489-1498. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.12.015

22. Matveev S.G. Development of blend composition of aviation kerosene surrogate for the simulation of workflow of gas turbine engine combustion chamber. *Vestnik of Samara University. Aerospace and Mechanical Engineering*. 2019. V. 18, no. 1. P. 78-87. (In Russ.). DOI: 10.18287/2541-7533-2019-18-1-78-87

23. Kolomzarov O.V., Abrashkin V.Y., Zubrilin I.A., Matveev S.G., Gamirullin M.D., Azimov R.A., Sipatov A.M. Research of the combustion of a pre-vaporated surrogate of aircraft kerosene in a model combustion chamber. *Sb. dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Problemy i Perspektivy Razvitiya Dvigatellestroeniya» (June 23-25, 2021, Samara, Russia)*. V. 2. Samara: Samara University Publ., 2021. P. 158-159. (In Russ.)

24. Lindstedt R.P., Maurice L.Q. Detailed chemical-kinetic model for aviation fuels. *Journal of Propulsion and Power*. 2000. V. 16, Iss. 2. P. 187-195. DOI: 10.2514/2.5582

25. Dean A.J., Penyazkov O.G., Sevruk K.L., Varatharajan B. Autoignition of surrogate fuels at elevated temperatures and pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2007. V. 31, Iss. 2. P. 2481-2488. DOI: 10.1016/j.proci.2006.07.162

26. Humer S., Frassoldati A., Granata S., Faravelli T., Ranzi E., Seiser R., Seshadri K. Experimental and kinetic modeling study of combustion of JP-8, its surrogates and reference components in laminar nonpremixed flows. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2007. V. 31, Iss. 1. P. 393-400. DOI: 10.1016/j.proci.2006.08.008

27. Colket M., Edwards T., Williams S., Cernansky P.N., Miller D.L., Egolfopoulos F., Lindstedt P., Seshadri K., Dryer F.L., Law C.K., Friend D., Lenhert D.B., Pitsch H., Sarofim A., Smooke M., Tsang W. Development of an experimental database and kinetic models for surrogate jet fuels. *45th AIAA Aerospace Sciences Meeting (January, 8-11, 2007, Reno, Nevada, USA)*. V. 14. P. 9446-9466.

28. Doute C., Delfau J., Akrich R., Vovelle C. Chemical structure of atmospheric pressure premixed n-decane and kerosene flames. *Combustion Science and Technology*. 1995. V. 106, Iss. 4-6. P. 327-344. DOI: 10.1080/00102209508907785