

УДК 621.452.32

**ОБРАЗОВАНИЕ КАНЦЕРОГЕННЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В МОДЕЛЬНОЙ КАМЕРЕ СГОРАНИЯ ГТД**

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

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

Поступила в редакцию 02.12.2013

Работа посвящена экспериментальному исследованию закономерностей образования спектра полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в модельной камере сгорания. Подтверждена возможность прогнозирования уровня 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.

Ключевые слова: процесс горения, камера сгорания, вредные выбросы, бенз(а)пирен, канцерогенные ПАУ

При сгорании углеводородных топлив в тепловых двигателях образуются компоненты, загрязняющие окружающую среду и обладающие значительной канцерогенной и мутагенной активностью. Это связано с содержанием во вредных выбросах полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). К ним относится широкий спектр веществ, начинающийся от нафталина и продолжающийся до коронена и более тяжёлых веществ. Не все из них являются канцерогенными или мутагенными. Агентство токсических веществ и регистрации заболеваний (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR)) периодически публикует список наиболее вредных веществ. Каждому веществу устанавливается свой индекс, отражающий вклад суммы различных факторов в его вредность. По данным ASTDR, в первой десятке самых опасных веществ, наряду с мышьяком, свинцом и ртутью присутствуют и четыре представителя ПАУ: бензол, бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен и суммарные полициклические углеводороды как единый компонент со своим индексом вредности [1]. Оксид углерода, диоксид азота и монооксид азота в приоритетном списке занимают 183, 300 и 304 места соответственно. Исходя из вышеизложенного, исследование процессов образования ПАУ при сжигании углеводородных топлив является значимой задачей [2, 3].

Существует два пути выявления механизмов формирования ПАУ: 1) экспериментальное оп-

ределение их концентрации в продуктах сгорания, с описанием образования данного класса углеводородов по глобальным реакциям [2, 4]; 2) описанию всего процесса горения с учетом сажеобразования на основе детальных кинетических схем, включающих и синтез ПАУ [5-11]. Развитие вычислительных технологий с применением суперкомпьютеров и 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 расчеты образования ПАУ лишь к оценочному анализу [12, 13, 14]. Решение этой проблемы займет еще несколько десятилетий и требует всесторонних экспериментальных и теоретических исследований процесса горения в условиях модельных пламён [15]. Поэтому в современной инженерной практике, ещё долгое время, будет превалировать первый путь.

В работе [16] 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 уровня 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. Концентрация каждого индивидуального компо-

---

*Матвеев Сергей Геннадьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры теплотехники и тепловых двигателей. E-mail: chechet@ssau.ru*

*Чечет Иван Викторович, ассистент кафедры теплотехники и тепловых двигателей. E-mail: chechet@ssau.ru*

*Абрашкин Валерий Юрьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры теплотехники и тепловых двигателей.*

*Семёнов Александр Викторович, заведующий лабораторией кафедры теплотехники и тепловых двигателей.*

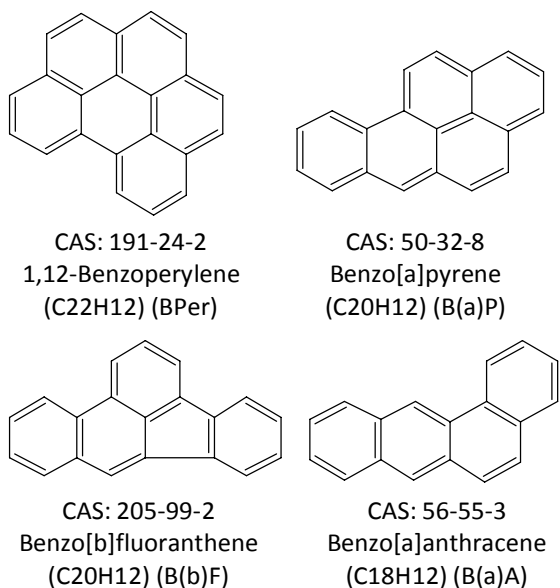


Рис. 1. Исследуемые ПАУ

нента ПАУ определяется корреляционным соотношением с соответствующими эмпирическими коэффициентами. На рис. 1 представлены структурные формулы ПАУ, принятые сокращения, а так же уникальные численные идентификаторы химических соединений (CAS), выбранных для подробного анализа. Выбор пятикольцевых B(a)P и B(b)F обусловлен их нахождением в первой десятке приоритетного списка [1], их высокой канцерогенностью, а так же 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 шести кольцевые ПАУ, как основные представители группы пред-

шественников пятикольцевых структур и группы более тяжелых ПАУ.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию закономерностей образования спектра полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в модельной камере сгорания диффузионного типа. Такой тип устройств сжигания углеводородных топлив является наиболее распространённым, и поэтому выявление закономерностей синтеза ПАУ имеет большое значение как для настройки кинетических механизмов используемых для оценки выбросов вредных веществ топливосжигающими устройствами [17-20], так и для последующей разработки перспективных камер сгорания газотурбинных двигателей [21].

В качестве объекта исследования использовалась трубчатая модельная КС, общий вид которой представлен на рис. 2. Геометрические параметры исследуемой модели приведены в табл. 1. В качестве фронтального устройства использован лопаточный завихритель с числом лопаток  $n = 7$  и углом установки лопаток  $\varphi = 72^\circ$ . Для дозированного распределения воздуха на входе в жаровую трубу установлен воздухозаборник (4, рис. 2). Общий вид камеры сгорания в сборе и проставки для измерения характеристик продуктов сгорания показаны на рис. 3.

Для обеспечения возможности производить измерения параметров в выходном сечении КС изготовлена проставка (7) (рис. 2), представляющая собой канал квадратного сечения  $0,18 \times 0,18$  м и длиной  $L = 0,216$  м. В специально изготовленные окна (10) устанавливались пластины с размещёнными на них датчиками полного и статического давления, хромель-алюмелевой термопары для определения температуры потока на

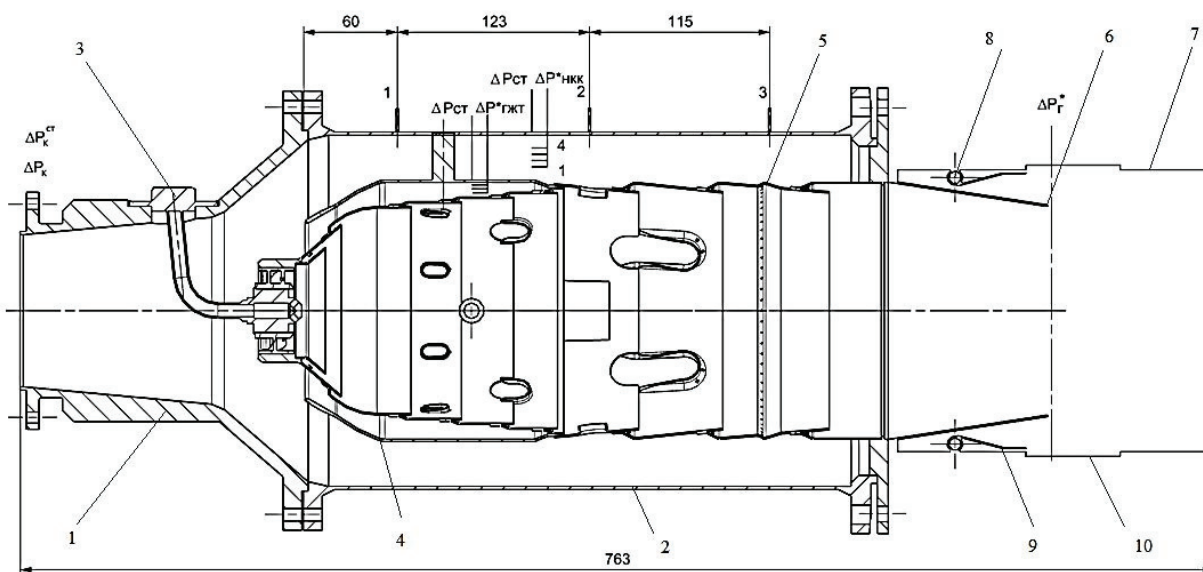
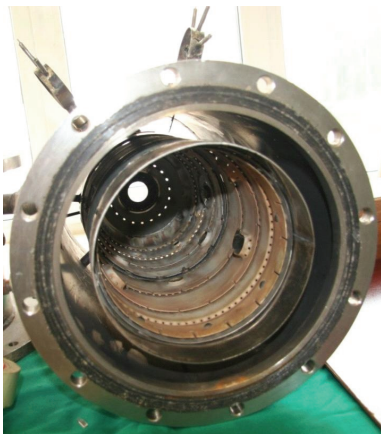


Рис. 2. Общий вид модели камеры сгорания:

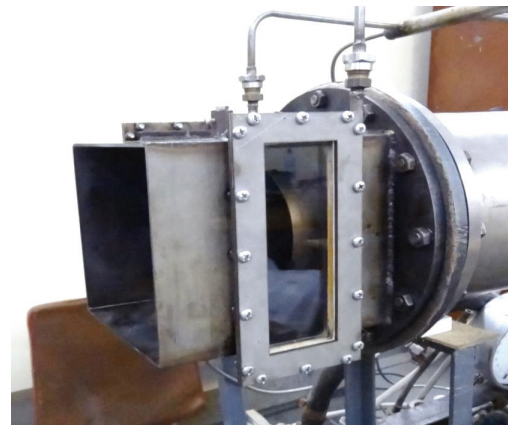
1 – диффузор; 2 – корпус камеры сгорания; 3 – двухконтурная топливная форсунка; 4 – воздухозаборник; 5 – жаровая труба; 6 – газосборник; 7 – проставка; 8 – трубка подвода охлаждающего воздуха; 9 – дефлектор; 10 – окно для установки датчиков системы измерения и кварцевых стекол

Таблица 1. Геометрические параметры модельной камеры сгорания

№ п/п	Параметр	Единица измерения	Величина
1	Диаметр на входе в КС ( $D_K$ )	$\times 10^{-4} \text{ м}^2$	970
2	Диаметр на выходе из газосборника ( $D_T$ )		133
3	Площадь на входе в КС ( $F_K$ )		73,9
4	Площадь на выходе из газосборника ( $F_T$ )		138,9
5	Площадь проходного сечения завихрителя ( $F_3$ )		2,46
6	Суммарная площадь отверстий в жаровой трубе ( $F_{OЖТ}$ ) с учетом завихрителя		104,69
7	Площадь отверстий смесителя ( $F_{ОСМ}$ ) для базового варианта		40,17
8	Площадь наружного кольцевого канала $F_{НКК}$ , в месте установки гребенки полного давления		177,65
9	Площадь кольцевого канала головки жаровой трубы в месте установки гребенки полного давления		46,11



а) общий вид жаровой трубы в сборе



б) вид проставки с оптическими стеклами

Рис. 3. Общий вид жаровой трубы модельной КС и проставки с оптическими стеклами

выходе из жаровой трубы, пробоотборники для определения состава продуктов сгорания и ПАУ. Проставку (7) можно дискретно поворачивать в угловом направлении на угол  $30^\circ$ , с целью отбора проб продуктов сгорания в различных сечениях (в угловом направлении). Общий вид проставки показан на рис. 3,б.

Отбор состава продуктов сгорания производился охлаждаемым водой пробоотборником, с использованием пипетки Зегера. Измерения концентраций основных компонентов продуктов сгорания ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  и других несгоревших углеводородов) производились на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2». На основе полученных данных рассчитывались средние значения местного коэффициента избытка воздуха  $\langle \alpha \rangle$ , восстановленная концентрация топлива  $\langle z \rangle = 1 / (1 + L_0 \cdot \langle \alpha \rangle)$  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 производилась экстракция ПАУ из фильтров и с внутренней поверхности пробоотборника. Далее полученный экстракт упариванием перегоняли в ацетонитрил и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии количественно анализировали на жидкостном хроматографе «Люмекс», использующий в качестве детектора флюориметрический спектрометр «Флюорат 02 Панорама». 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).

Эксперимент на модельной камере сгорания

проводился на следующем режиме:  $\lambda_k = 0.20$ ,  $T_k = 423 K$ ,  $P_k = 99 \text{ кПа}$ , топливо – керосин РТ (в расчётах использовалась брутто-формула  $C_{10}H_{22}$ ), стендовый коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 6, 7$ . Результаты измерений концентраций ПАУ и химических веществ на выходе из модельной камеры сгорания приведены в таблицах 2 и 3. Химический анализ показал, что отличие восстановленного коэффициента избытка воздуха от стендового не превышает 5 %, что свидетельствует о качестве проведенного пробоотбора и анализа продуктов сгорания. Оценка точности определения концентрации ПАУ показала, что с доверительной вероятностью 0,95 погрешность измерения не превышает  $\pm 15\%$ .

Анализ данных работы [16] и проведенного экспериментального исследования показал, что при выборе, например, бенз(а)антрацена, в качестве базового вещества, относительно которого можно рассчитывать корреляционные коэффициенты для остальных ПАУ, соотношения коэффициентов распределяются в виде:  $V(a)A / V(b)F / V(a)P / VP_{\text{гг}} = 0,122 / 0,232 / 0,244 / 0,402$ . Коэффициенты корреляции приведены в таб. 4, где видно, что с увеличением молярной массы ПАУ растёт и коэффициент, а изменение порядка соотношений для  $V(b)F$  и  $V(a)P$  определяется видом используемого топлива. Так, при использовании керосина более высокое значение коэффициента получается у  $V(b)F$  в сравнение с  $V(a)P$ . Из этого можно сделать вывод, что более тяжёлые углеводородные топлива, такие как керосин, содержат изначально в своём химическом составе некоторую долю ПАУ и на первых этапах процесса го-

рения разлагаются на более “лёгкие” углеводороды в число которых входят и компоненты-предшественники образования ПАУ и сажи, а так же сами более “лёгкие” ПАУ и их изомеры. Первичного распада газообразных пропан-бутановых смесей в подобные компоненты не наблюдается, поэтому накопление таких веществ происходит по другим параллельным путям и занимает более длительное время. Это приводит к тому, что для жидких углеводородных топлив пути образования  $V(b)F$  превалируют над путями образования  $V(a)P$ . Данное утверждение подлежит дальнейшему подробному исследованию, как на модельном эксперименте, так и в технических устройствах.

В результате выполненной работы, в продуктах сгорания модельной КС, обнаружен спектр из 12 ПАУ, получены корреляционные коэффициенты определяющие зависимость концентраций 4-6 кольцевых ПАУ от бенз(а)антрацена, подтверждена возможность прогнозирования уровня 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 в технических устройствах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2012. URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/resources/index.html> (дата обращения 5.11.2013).
2. Образование и выгорание бенз(а)пирена при сжигании углеводородных топлив / С.В. Лукачев, А.А. Горбатко, С.Г. Матвеев. М.: Машиностроение, 1999. 153 с.
3. Лукачев С.В., Матвеев С.Г. Некоторые вопросы образования бенз(а)пирена в турбулентном диффузионном факеле // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. № 3. С. 33-36.
4. О моделировании процесса образования бенз(а)пирена на основе глобальных реакций / С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев, А.Ф. Урывский // Авиационная техника. 1996. С. 62-64.
5. Slavinskaya N.A., Frank P. A modeling study of aromatic

**Таблица 2.** Концентрации измеренных ПАУ в продуктах сгорания модельной КС

Наименование вещества	концентрация, г/м <sup>3</sup>
Нафталин	$1,49 \cdot 10^{-1}$
Фенантрен	$2,83 \cdot 10^{-2}$
Антрацен	$7,96 \cdot 10^{-3}$
Флуоранген	$1,56 \cdot 10^{-2}$
Пирен	$1,82 \cdot 10^{-3}$
Хризен	$2,09 \cdot 10^{-4}$
Бенз(а)антрацен	$1,80 \cdot 10^{-4}$
Бенз(б)флуоранген	$4,20 \cdot 10^{-4}$
Бенз(к)флуоранген	$9,15 \cdot 10^{-5}$
Бенз(а)пирен	$2,77 \cdot 10^{-4}$
Бензперилен	$6,22 \cdot 10^{-4}$
Дибензантрацен	$4,16 \cdot 10^{-5}$

**Таблица 3.** Концентрации химических веществ в продуктах сгорания модельной КС

Наименование вещества	массовая доля вещества, $\langle C_i \rangle$
Аргон (Ar)	$1,29 \cdot 10^{-2}$
Вода (H <sub>2</sub> O)	$1,34 \cdot 10^{-2}$
Азот (N <sub>2</sub> )	$7,47 \cdot 10^{-1}$
Кислород (O <sub>2</sub> )	$1,97 \cdot 10^{-1}$
Оксид углерода (CO)	$1,25 \cdot 10^{-3}$
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	$2,83 \cdot 10^{-2}$
Водород (H <sub>2</sub> )	$9,99 \cdot 10^{-6}$
Углеводороды (C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> )	$1,40 \cdot 10^{-4}$

Таблица 4. Корреляционные коэффициенты четырёх выбранных для анализа ПАУ

	B(a)A / B(a)A	B(b)F / B(a)A	B(a)P / B(a)A	BPer / B(a)A
Диффузионный факел, топливо: пропан-бутан	1	1,6	2,3	3,2
Модельная КС, топливо: керосин РТ	1	2,2	1,7	3,4
Корреляционные коэффициенты	1	1,9	2,0	3,3

- soot precursors formation in laminar methane and ethane flames // Combustion and flame. Combustion institute, Pittsburgh, 2009. V. 156. P. 1705-1722.
- 6 *Matveev S.G., Chechet I.V.* Построение детальных кинетических схем образования пятичольцевых ПАУ и их редуцирование для использования в современных САЕ пакетах // Вестник самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королёва (национального исследовательского университета). 2011. № 5. С. 188-202.
  - 7 *Frenklach M., Wang H.* A detailed kinetic modeling Study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // Combustion and flame. Combustion institute, Pittsburgh, 1997. V. 110, P. 173-221.
  - 8 *Richter H., Howard J.B.* Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames // Phys. Chem. Chem. Phys., 2002. – V. 4, P. 2038-2055.
  - 9 Modeling of Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames / *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. 2000 URL: <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/> (дата обращения 12.11.2013).
  - 11 *Gabriel da Silva, Bozelli J.W.* Indene formation from alkylated aromatics: kinetics and products of the fulvenallene + acetylene reaction // J. Phys. Chem., 2009. V. 113. P. 8971-8978.
  - 12 *Burcat A.* 2012. <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>. (дата обращения 12.11.2013).
  - 13 *Blanquart G., Pitsch H.* Thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from G3MP2B3 calculations // J. Phys. Chem., 2007. V. 111. P. 6510-6520.
  - 14 Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap / *C.S. McEnally, L.D. Pfeifferle, 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 // Proceedings of the Combustion Institute, 2007. V. 31. P. 125-140.
  16. Образование канцерогенных ПАУ в турбулентном диффузионном факеле / *С. Г. Матвеев, И. В. Четет, М. Ю. Орлов, А. В. Семёнов* // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королёва (национального исследовательского университета). 2013. № 3. С. 158-165.
  17. San Diego Mechanism. 2012. URL: <http://maemailucsd.edu/combustion/cermech/> (дата обращения 12.11.2013).
  18. Reaction Design. 2012. URL: <http://www.reactiondesign.com/support/open/datalinks.html> (дата обращения 12.11.2013).
  19. *Wang H.* 2012. URL: <http://www.usc.edu/research/combustion/wangresearch.html> (дата обращения 12.11.2013).
  20. *Dautov N.G., Starik A.M.* On the problem of choosing a kinetic scheme for the homogeneous reaction of methane with air // Kinetics and Catalysis. 1997. V. 38. № 2. P. 185-208.
  - 21 Кинетика формирования сажевых частиц в камере сгорания реактивного двигателя и их физико-химические свойства / *О.Б. Поповичева, А.М. Старик, Н.С. Титова* // Экологические проблемы авиации. М.: ТОРЭС ПРЕСС, 2012. С. 355-385.

## FORMATION OF CANCEROGENIC PAH IN THE TURBULENT DIFFUSIVE FLAME

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

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

Activity is devoted an experimental research of regularity of formation of a spectrum of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the modelling combustion chamber. The capability of forecasting of level of concentration 4-6 ring PAH in products of a diffusion combustion hydrocarbonaceous fuels by a method of modelling of chemical kinetics on the basis of quasiglobal fusion reactions total PAH as unified ingredient is confirmed.

Key words: Combustion process, the combustion chamber, harmful exhausts, benzo(a)pyrene, cancerogenic PAH.

*Sergey Matveev, Candidate of Technical Science, Associate Professor at the Heating Engineering and Heat-Engine Department. E-mail: chechet@ssau.ru.*

*Ivan Chechet, Assistant Lecturer at the Heating Engineering and Heat-Engine Department. E-mail: chechet@ssau.ru.*

*Valeriy Abrashkin, Candidate of Technical Science, Associate Professor at the Heating Engineering and Heat-Engine Department.*

*Aleksander Semenov, Head at the Laboratory of Heating Engineering and Heat-Engine Department.*