

УДК 532.5

Влияние ингибиторов на догорание и образование вредных выбросов на больших высотах

В.Э. Попов

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Москва, 125993, Россия
e-mail: vario999@mail.ru*

DOI: 10.34759/tpt-2021-13-6-269-274

Поступила в редакцию 25.04.2021

После доработки 19.05.2021

Принята к публикации 28.05.2021

Проводится анализ расчетов компонентов пламени струи на высотах с учетом ингибиторов. По результатам расчета формируются рекомендации для компонентов топлива для уменьшения загрязнения окружающей среды.

Ключевые слова: инфракрасный, ракетный двигатель.

Введение

На высотах полета от 0 до ~50 км в выхлопной струе ракетного двигателя происходит догорание, которое сопровождается интенсивным тепловыделением и повышением концентраций свободных радикалов. Этот физико-химический эффект считается отрицательным фактором. Во-первых, вследствие догорания повышается температура в струе, что значительно влияет на тепловое загрязнение в атмосфере, во-вторых, происходит повышенный выброс вредных веществ в атмосферу, что может приводить, например, к разрушению озонового слоя в стратосфере. Наконец, в-третьих, высокотемпературная догорающая струя может воздействовать на стартовый комплекс, на донную область ракеты и на первую ступень ракеты при разделении ступеней.

В России и за рубежом изучению указанных задач уделяется определенное внимание. Тем не менее данная проблема исследуется недостаточно полно и требует еще более глубокого изучения. В этом плане обширное поле исследований может быть связано с применением ингибиторов для подавления вредных выбросов

в атмосферу. Например, решению этой проблемы посвящены работы Мак Хейла (1975) [1], Россера и др. (1959–1963) [2, 3].

Анализ этих работ показал, что в них рассматривается влияние ингибиторов на выброс вредных веществ в мелкомасштабных ракетных двигателях. Поэтому складывается впечатление, что для крупногабаритных двигателей принцип использования ингибиторов не работает. Более того, в работах отмечается, что добавление даже очень большого количества ингибирующих веществ в факел мощного двигателя не приводит к подавлению догорания и даже наоборот повышает светимость факела.

На наш взгляд сделанные выводы некорректны, что объясняется качественно различными значениями чисел Дамкелера для малых и больших двигателей. Кроме того, в качестве ингибиторов чаще всего используются металлы, температура конденсации и даже кристаллизации которых может быть значительно выше статической температуры факела. В этом плане очень актуальны исследования поведения переохлажденных паров металлов и неравновесная кинетика их конденсации.

Таким образом, проблема использования ингибиторов в улучшении экологии атмосферы Земли все еще остается открытой и требует дальнейших исследований.

1. Постановка задачи

Основные уравнения сохранения – квазигазодинамические уравнения, записанные для разреженного газовой смеси, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) &= \frac{\partial g_i}{\partial x_i}; \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho u_j) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i u_j + p \delta_{ij}) &= \\ = \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \tau \left[\frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_k u_i u_j) + \frac{\partial}{\partial x_i}(u_j p) + \frac{\partial}{\partial x_j}(u_i p) \right] \right\} + \\ &+ \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\tau \frac{\partial}{\partial x_i}(u_i p) \right]; \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i H) &= \\ = \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \tau \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\rho u_j u_i \left(H + \frac{p}{\rho} \right) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\tau \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{2} u_k^2 p \right) \right] + \\ &+ \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\tau h \frac{\partial p}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{Pr} \tau p \frac{\partial h}{\partial x_i} \right); \end{aligned}$$

формула для τ : $\tau = \frac{\mu}{p}$;

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_s u_i) = \frac{\partial g_{s,i}}{\partial x_i} + \dot{w}_s, \quad s = 1, 2, \dots, N_C - 1;$$

поток $g_{s,i}$ равен

$$g_{s,i} = C_s g_i + \tau \left(\rho u_j u_i + \frac{1}{Sc} \delta_{ij} p \right) \frac{\partial C_s}{\partial x_j}.$$

Для определения константы скорости образования химических компонентов используется формула Аррениуса

$$K = A \cdot T^\beta \cdot \exp(-E / (R \cdot T)),$$

где A – предэкспоненциальный фактор; β – температурный показатель; E – энергия активации реакции; T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

Как правило, можно экспериментально определить константы прямых реакции, тогда

обратные определяются через аппроксимацию, например, как сделано в работе [5].

Наиболее часто используется система реакций Конэра, приведенная в табл. 1.

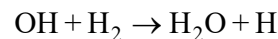
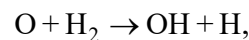
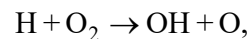
В табл. 1 используются стандартные для физической химии размерности: см³, моль, с, кал, К. Скорости реакций 14 и 19 берутся как суммы двух выражений. В реакциях 9 и 15 верхнее выражение используется при обычных и низких давлениях, нижнее – при высоких. У тех компонентов, для которых отсутствует информация в правом столбце таблицы, эффективность третьего тела принимается равной 1.

2. Анализ ингибиторов на догорание

Известно [6], что многие металлы (например, Fe, K, Mo, W, Ba, Sn, Cr и др.) оказывают ингибирующее воздействие на процессы горения.

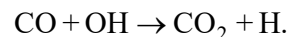
Это воздействие основано на механизме протекания процесса горения углеводородов в кислороде.

Наиболее быстро протекающие цепные реакции

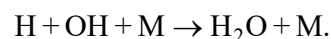
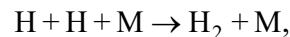


приводят к быстрому и мощному возрастанию концентраций свободных радикалов H, O, OH. Именно через эти радикалы и осуществляется процесс горения.

Горение моноокси углерода также проходит через радикал, приводя к замене одного свободного радикала другим:



Вынос свободных радикалов из пламени осуществляется за счет очень медленных реакций с третьим телом:



Указанные выше металлы могут связывать свободные радикалы. И это в определенных условиях может приводить к подавлению горения, в частности к подавлению догорания струй ракетного двигателя (РД).

В работе [2] проведен эксперимент по влиянию присадок соединений калия на процесс догорания в струе твердотопливного РД и ее излучение.

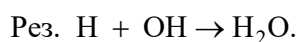
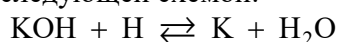
Таблица 1. Система реакций Конэра

№	Реакция	F_k			B_k			Эффективность 3-го тела
		A	β	E	A	β	E	
1	$H+O_2 = O+OH$	1.915E+14	0.00	1.644E+04	5.481E+11	0.39	-2.930E+02	
2	$O+H_2 = H+OH$	5.080E+04	2.67	6.292E+03	2.667E+04	2.65	4.880E+03	
3	$OH+H_2 = H+H_2O$	2.160E+08	1.51	3.430E+03	2.298E+09	1.40	1.832E+04	
4	$O+H_2O = OH+OH$	2.970E+06	2.02	1.340E+04	1.465E+05	2.11	-2.904E+03	
5	$H_2+M = H+H+M$	4.577E+19	-1.40	1.044E+05	1.146E+20	-1.68	8.200E+02	H ₂ /2.5/ H ₂ O/12.0/
6	$O+O+M = O_2+M$	6.165E+15	-0.50	0.000E+00	4.515E+17	-0.64	1.189E+05	H ₂ /2.5/ H ₂ O/12.0/ AR/0.83/
7	$O+H+M = OH+M$	4.714E+18	-1.00	0.000E+00	9.880E+17	-0.74	1.021E+05	H ₂ /2.5/ H ₂ O/12.0/ AR/0.75/
8	$H+OH+M = H_2O+M$	4.500E+22	-2.00	0.000E+00	1.912E+23	-1.83	1.185E+05	H ₂ /0.73/ H ₂ O/12.0/ AR/0.38/
9	$H+O_2+M = HO_2+M$	3.4820E+16	-0.411	-1.115E+3				H ₂ /1.3/
	$H+O_2 = HO_2$	1.475E+12	0.60	0.000E+00	3.090E+12	0.53	4.887E+04	H ₂ O/14.0/ AR/0.67/
10	$HO_2+H = H_2+O_2$	1.660E+13	0.00	8.230E+02	3.164E+12	0.35	5.551E+04	
11	$HO_2+H = OH+OH$	7.079E+13	0.00	2.950E+02	2.027E+10	0.72	3.684E+04	
12	$HO_2+O = OH+O_2$	3.250E+13	0.00	0.000E+00	3.252E+12	0.33	5.328E+04	
13	$HO_2+OH = H_2O+O_2$	2.890E+13	0.00	-497.	5.861E+13	0.24	6.908E+04	
14	$HO_2+HO_2 = H_2O_2+O_2$	4.200E+14	0.00	1.198E+04	4.634E+16	-0.35	5.067E+04	
		1.300E+11	0.00	-1629.	1.434E+13	-0.35	3.706E+04	
15	$H_2O_2+M = OH+OH+M$	1.202E+17	0.00	45500.				H ₂ /2.5/
	$H_2O_2 = OH+OH$	2.951E+14	0.00	4.843E+04	3.656E+08	1.14	-2.584E+03	H ₂ O/12.0/ AR/0.64/
16	$H_2O_2+H = H_2O+OH$	2.410E+13	0.00	3.970E+03	1.269E+08	1.31	7.141E+04	
17	$H_2O_2+H = H_2+HO_2$	6.025E+13	0.00	7.950E+03	1.041E+11	0.70	2.395E+04	
18	$H_2O_2+O = OH+HO_2$	9.550E+06	2.00	3.970E+03	8.660E+03	2.68	1.856E+04	
19	$H_2O_2+OH = H_2O+HO_2$	1.000E+12	0.00	0.000E+00	1.838E+10	0.59	3.089E+04	
		5.800E+14	0.00	9.557E+03	1.066E+13	0.59	4.045E+04	

Рассматривается двигатель со следующими параметрами:

- тяга – 222 Н;
- давление в камере – 68.95 бар;
- состав на срезе сопла (% мол. доли):
CO = 26.6, H₂ = 17.8, N₂ = 22.8,
CO₂ = 14.4, H₂O = 18.2.

Температура на срезе сопла – 1334 К. Измерялось ИК-излучение факела в диапазоне длин волн 4.08–4.96 мкм. Предполагается, что ингибирующее воздействие калия обусловлено в основном следующей схемой:



Для проверки модели проведен расчет по разработанной методике с использованием полной системы реакций калия (табл. 2).

Полученные результаты представлены в табл. 3.

В работе [6] показано, что газообразные соединения железа оказывают еще более сильное ингибирующее воздействие на догорание, чем калий.

Однако экспериментальные исследования [7, 8] показали, что, к сожалению, соединения железа быстро конденсируют и перестают оказывать ингибирующее воздействие. Особенно быстро этот процесс проходит при наличии центров конденсации, например частиц Al₂O₃, что делает железо совершенно неприемлемым ингибитором для твердотопливных РД.

Таблица 2. Реакции калия

№ п/п	Реакция	Скорость прямой реакции [молекулы, мл, с]
1	$\text{KOH} + \text{H} = \text{K} + \text{H}_2\text{O}$	$1.8\text{e-}11 * \exp(-1000/\text{T})$
2	$\text{K} + \text{OH} + \text{M} = \text{KOH} + \text{M}$	$1.5\text{e-}27 * \text{T}^{**}(-1)$
3	$\text{K} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{KO}_2 + \text{M}$	$3.\text{e-}27 * \text{T}^{**}(-1)$
4	$\text{KO}_2 + \text{H}_2 = \text{KOH} + \text{OH}$	$5.\text{e-}12 * \exp(-10000/\text{T})$
5	$\text{KO}_2 + \text{OH} = \text{KOH} + \text{O}_2$	$2.\text{e-}11 * \exp(-2000/\text{T})$
6	$\text{K} + \text{HO}_2 = \text{KO}_2 + \text{H}$	$1.\text{e-}11 * \exp(-1000/\text{T})$

Таблица 3. Результатов расчетов

Ингибитор	Излучение [(Вт/Ср)/(кг/сек)]	
	эксперимент	расчет
Нет	448	442
K_2SO_4	35	41
KHCO_3	35	41
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	31	41

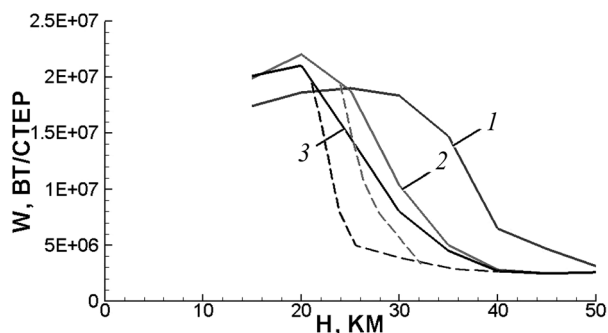


Рис. 1. Зависимость излучения факела РД от высоты полета: 1 – без ингибитора; 2 – 3% калия; 3 – 5% калия; пунктир – расчет со срывом догорания

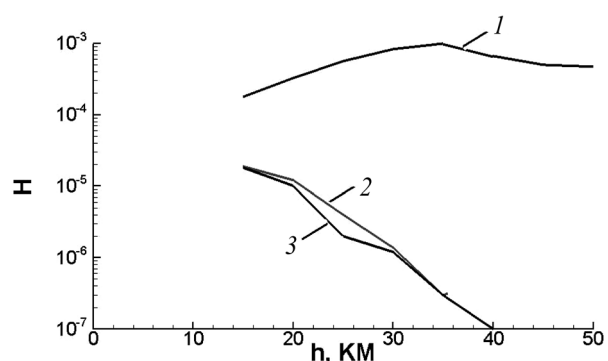


Рис. 2. Зависимость максимальной концентрации радикала Н от высоты полета: 1 – без ингибитора; 2 – 3% калия; 3 – 5% калия

Поэтому в дальнейших расчетах использовались только соединения калия.

Для анализа была использована струя ракетного двигателя.

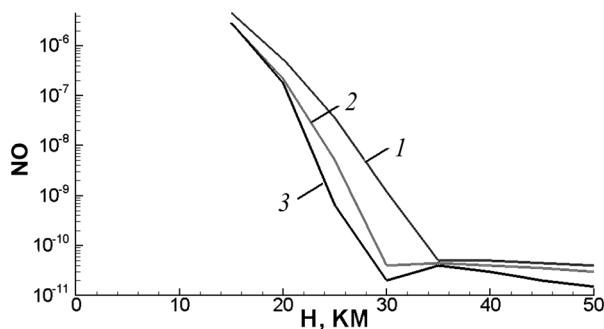


Рис. 3. Зависимость максимальной концентрации радикала NO от высоты полета: 1 – без ингибитора; 2 – 3% калия; 3 – 5% калия

На рис. 1 представлена зависимость излучения факела РД от высоты полета с использованием и без использования ингибитора.

Видно, что на высотах до ~25 км наличие ингибитора не снижает излучение и даже немного увеличивает его. Связано это с тем, что догорание близко к равновесному, калий уменьшает концентрацию радикалов (что приводит к некоторому увеличению концентрации продуктов сгорания), но этого уноса радикалов явно не хватает для подавления горения.

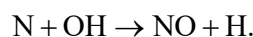
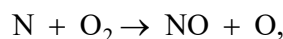
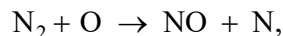
На переходных высотах калий оказывает ингибирующее воздействие, и срыв догорания происходит быстрее, чем без ингибитора.

Гораздо более важным и эффективным является влияние калия на образование вредных веществ. Возникновение в процессе горения вредных веществ, как это будет показано далее, обусловлено в основном ростом концентрации свободных радикалов.

На рис. 2 показана зависимость максимальной концентрации радикала Н от высоты полета.

Спад концентрации радикала происходит уже на высоте ~15 км. Аналогично ведут себя остальные радикалы. Их концентрация резко понижается при использовании ингибитора.

Как известно, основная цепь реакций, приводящих к образованию вредных окислов азота, имеет вид:

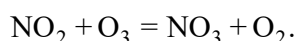
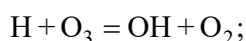
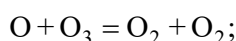
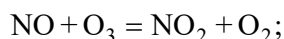
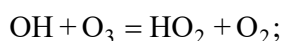
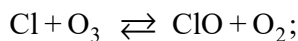


Отсюда следует, что уменьшение концентраций радикалов Н, О, ОН должно способствовать снижению концентрации окислов азота. Это подтверждается результатами расчетов.

На рис. 3 показана зависимость максимальной концентрации радикала NO от высоты по-

лета. Она снижается с увеличением добавки ингибитора.

Снижение концентраций свободных радикалов должно благоприятно сказаться и на воздействии факела РД на озоновый слой, так как основные реакции разрушения этого слоя имеют вид:



Выводы

Проведены комплексные исследования влияния ингибиторов на химические процессы в высокоэнthalпийных высокоскоростных струях авиационных и ракетных двигателей. Показано, что на переходных высотах калий, как ингибитор, оказывает блокирующее воздействие на процесс догорания (срыв догорания происходит быстрее, чем без ингибитора). Кроме того, присутствие ингибитора существенно снижает концентрацию свободных радикалов в струях РД и соответственно концентрацию вредных веществ. В результате проведенных исследований выработаны конкретные рекомендации для авиационной и ракетно-космической отраслей промышленности по снижению разрушающего воздействия мощных ЛА на озоновый слой и, как следствие, уменьшения вредных выбросов в атмосферу.

Список обозначений

C_s – массовая доля компонента s ;

E_s – полная энергия на единицу массы, Дж/кг;

h – энтальпия, Дж/кг;

K – постоянная скорости образования компонента;

K_c – константа равновесия;

N_c – число компонентов газовой смеси;

P – давление, Па;

Pr – число Прандтля;

T – температура, К;

uj – компонента скорости в j -ом направлении, м/с;

ui – компонента скорости в i -ом направлении, м/с;

\dot{w}_s – скорость образования компонента s ;

μ – динамическая вязкость, м²/с²;

ρ – плотность газовой смеси, кг/м³;

ρ_s – массовая (парциальная) плотность компонента s , кг/м³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Denison M.R., Lamb J.J., Bjordahl W.D., Wong E.Y., Lohn P.D.** Solid Rocket Exhaust in the Stratosphere: Plume Diffusion and Chemical Reactions // Journal of Spacecraft and Rockets. 1994. V. 31. N 3. P. 435–442.
2. **McHale E.T.** Flame Inhibition by Potassium Compounds // Combustion and Flame. 1975. V. 24. P. 277–279.
3. **Rosser W.A., Inami S.H., Wise H.** Study of the Mechanisms of Fire Extinguishment of Liquid Rocket Propellants // WADC Technical Report. 1959. 59-206.
4. **Rosser W.A., Inami S.H., Wise H.** The Effect of Metal Salts on Premixed Hydrocarbon-Air Flames // Combustion and Flame. 1963. V. 7. P. 107–119.
5. **Scalabrin L.C.** Numerical Simulation of Weakly Ionized Hypersonic Flow over Reentry Capsules. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Aerospace Engineering) in The University of Michigan. 2007. 182 p.
6. **Jensen D.E., Webb B.C.** Afterburning Predictions for Metal-Modified Propellant Motor Exhausts // AIAA Journal. 1976. V. 14. P. 947–954.
7. **Rumminger M.D., Reinelt D., Babushok V., Linteris G.T.** Numerical Study of the Inhibition of Premixed and Diffusion Flames by Iron Pentacarbonyl // Combustion and Flame. 1999. V. 116. N 1-2. P. 207–219.
8. **Rumminger M.D., Linteris G.T.** Inhibition of Premixed Carbon Monoxide-Hydrogen-Oxygen-Nitrogen Flames by Iron Pentacarbonyl // NISTIR 6360, Building and Fire Research Laboratory, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. 1999. 35 p.

Inhibitors' impact on afterburning and pollutant emissions forming at high altitudes

V.E. Popov

*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993, Russia
e-mail: vario999@mail.ru*

The fuel components after-burning occurs at high altitudes. This is undesirable process since it leads to the strong components emission into the jets and environment pollution in connection with the pollutant emission into the atmosphere.

The research on the inhibitors application has been conducted in this direction. These works studied the additives impact on the fuel components. A decision was made to study the inhibitors impact on the rocket engine fuel components outflow by numerical modeling.

The basic equations were solved with account for the Coner chemical reactions. In early works, the analysis of the jet components with addition of metals (such as, Fe, K, Mo, W, Ba, Sn, Cr, etc.) was performed, which lead to a change in the reactions as they are inhibitors.

With account for McHale's work where potassium compounds were used as an inhibitor in a rocket engine, the decision was made to study this metal as an inhibitor. Although it has been said that iron compounds wielded even stronger inhibitory effect on afterburning than potassium. However, the studies revealed that iron compounds condensed quickly and ceased to wield a significant effect on reactions.

In connection with the above said, it was decided to supplement the set of Coner reactions with potassium reactions to account for them in the physical process.

From the studies performed in this work, a conclusion can be made that at transitional heights, potassium can be used as an inhibitor, since it allows wielding a blocking effect on chemical reactions occurring in a flame (flame blow-out occurs faster). The presence of an inhibitor reduces concentration of the free radicals that lead to environmental pollution.

An inference can be drawn here from that the potassium employing as an inhibitor in the rocket fuel will reduce environmental pollution

Keywords: IR-infrared, RE-rocket engine.

REFERENCES

1. **Denison M.R., Lamb J.J., Bjorndahl W.D., Wong E.Y., Lohn P.D.** Solid Rocket Exhaust in the Stratosphere: Plume Diffusion and Chemical Reactions // *Journal of Spacecraft and Rockets*, 1994, vol. 31, no. 3, pp. 435–442. DOI:10.2514/3.26457
2. **McHale E.T.** Flame Inhibition by Potassium Compounds // *Combustion and Flame*, 1975, vol. 24, pp. 277–279.
3. **Rosser W.A., Inami S.H., Wise H.** Study of the Mechanisms of Fire Extinguishment of Liquid Rocket Propellants // *WADC Technical Report*, 1959, pp. 59–206.
4. **Rosser W.A., Inami S.H., Wise H.** The Effect of Metal Salts on Premixed Hydrocarbon-Air Flames // *Combustion and Flame*, 1963, vol. 7, pp. 107–119.
5. **Scalabrin L.C.** Numerical Simulation of Weakly Ionized Hypersonic Flow over Reentry Capsules. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Aerospace Engineering) in The University of Michigan. 2007. 182 p.
6. **Jensen D.E., Webb B.C.** Afterburning Predictions for Metal-Modified Propellant Motor Exhausts // *AIAA Journal*, 1976, vol. 14, pp. 947–954.
7. **Rumminger M.D., Reinelt D., Babushok V., Linteris G.T.** Numerical Study of the Inhibition of Premixed and Diffusion Flames by Iron Pentacarbonyl // *Combustion and Flame*, 1999, vol. 116, no. 1-2, pp. 207–219.
8. **Rumminger M.D., Linteris G.T.** Inhibition of Premixed Carbon Monoxide-Hydrogen-Oxygen-Nitrogen Flames by Iron Pentacarbonyl // NISTIR 6360, Building and Fire Research Laboratory, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. 1999. 35 p.