

ИНДЕКС УДК

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ СМЕСИ НА СКОРОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА NO_x ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАВНОВЕСНЫХ ТИПОВ РАЗРЯДОВ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ГОРЕНИЯ МЕТАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ**М.А. Деминский, А.С. Петрусёв, М.И. Стрелкова и Б.В. Потапкин***Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский Институт», Москва*strelkova@hepti.kiae.ru**Аннотация**

Теоретически исследовано влияние стехиометрии метано-воздушной смеси на скорость производства NO_x в дуговом разряде. Для этого разработан редуцированный механизм, позволяющий адекватно описывать горение метана в богатых смесях при повышенных давлениях, а также способный корректно воспроизводить образование и гибель NO. Данный механизм использовался при моделировании дугового разряда в широком диапазоне стехиометрии. Показано, что повышение стехиометрии смеси приводит к сильному подавлению производства окислов азота.

INFLUENCE OF THE STOICHIOMETRIC VALUE ON NO_x RATE PRODUCTION IN EQUILIBRIUM TYPE DISTARGES USED FOR STABILIZATION OF METHANE-AIR COMBUSTION.

Theoretical investigation of effect of the stoichiometry of the methane – air mixture on the NO_x production in the arc type discharge was performed. The reduced kinetic mechanism for description of methane combustion in air at excess of the fuel was elaborated. This mechanism describes correctly not only combustion but NO_x production too. The mechanism was used at simulation of arc type discharge in wide range of the stoichiometric value. It was shown, that increasing of the stoichiometric value leads to significant suppressing of the NO_x generation.

1. Введение

К настоящему времени как в России, так и за рубежом разработаны и широко используются энергетические газотурбинные установки (ГТУ) с температурой газа 1100 – 1300°C перед турбиной. При этом одной из главных проблем на пути создания высокоэффективных ГТУ является обеспечение низкого содержания вредных примесей в продуктах сгорания при варьировании режима работы ГТУ в широком диапазоне по мощности. К вредным примесям относятся оксиды азота и продукты неполного сгорания топлива. В настоящее время действуют «жесткие» требования по нормированию эмиссии NO_x и CO в выхлопе ГТУ в широком диапазоне изменения мощности газотурбинного двигателя (ГТД) (от 0,5 номинала до максимального режима). Прослеживается тенденция к дальнейшему снижению допустимых норм на выброс вредных газов. Нормирование выбросов вредных веществ конкретных ГТУ производит заказчик, основываясь, как правило, на национальных нормативных документах. В Российской Федерации действует ГОСТ 28775-90 [1] для газоперекачивающих агрегатов с газотурбинными приводами и ГОСТ 29328-92 для газотурбинных установок привода электрогенераторов. Допустимый уровень содержания ограничивается: NO_x ≤ 150 мг/м³ (в отработанных газах при 0°C и 0,1013 МПа и условной концентра-

ции кислорода 15%). Энергетики в настоящее время устанавливают более жесткие нормы: 50 мг/м^3 по NO_x и по CO при работе на природном газе в рабочем диапазоне мощности $(0,5 \dots 1,0)N_{\text{ном}}$ [2].

Зачастую для того, что бы удовлетворить этим требованиям, необходимо реализовывать такие условия, когда условия самого существования пламени близки к критическим – высокая турбулентность и скорость газового потока, близость к пределам воспламенения и сильное отличие от стехиометрии. Одним из методов поддержания устойчивого пламени является использование равновесной и неравновесной плазмы.

Использование термической равновесной плазмы для управления и контроля процессов горения продолжается уже более сотни лет в двигателях внутреннего сгорания и системах искрового поджига. Уже разработан ряд устройств, использующих плазму для стимулирования процесса горения. В частности, в авиационных двигателях уже используется эффективная и удобная система поджига, основанная на использовании традиционного дугового разряда. Применительно к энергетическим газотурбинным установкам решение, использующие плазменные форсунки с электродуговым разрядом описаны в многочисленных патентах и работах [3,4,5]. Обсуждению проблем оптимизации плазменного горения было уделено значительное внимание на конференциях последних лет: AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition 2008-2012; ICDERS 2011; Международные совещания по магнито-плазменной аэродинамике в аэрокосмических приложениях (Москва, Россия, 2009-2012); International Symposium on Non-equilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena (Сочи, 2004-2012), ISPC 2009-2013 (Bochum, Philadelphia, Cairns).

Однако подход основанный на использовании термической плазмы обладает существенным недостатком. Дело в том, использование плазмы для создания зон устойчивого горения, приводит к тому, что сама плазма, как известно, генерирует окислы азота в значительных количествах. Эта особенность является следствием простого факта - использование плазмы сводится к её способности производить из молекул газа активные частицы, в том числе и радикалы. В стехиометрической смеси при высокой температуре радикалы N и O образуются в значительном количестве. Атомарный азот быстро реагирует с образованием NO : $\text{N} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{NO} + \text{O}$. Атомарный кислород при более высоких температурах также участвует в реакции образования NO : $\text{O} + \text{N}_2 \Rightarrow \text{NO} + \text{N}$. Как видно, обе эти реакции приводят к цепному образованию окислов азота в соответствии с механизмом Зельдовича [6].

В данной статье производится теоретический анализ возможности применения термической плазмы путём её использование в богатых смесях (при избытке углеводородов) с последующим разбавлением продуктов плазменно-обработанного газа воздухом до стехиометрии необходимой для работы устройств. Предполагается, что такой подход позволит:

- 1) Снизить скорость генерации NO_x в области плазмы, за счёт доминирования каналов реакций атомарных O и N с углеводородами и продуктами их диссоциации
- 2) Использовать восстановительные свойства среды для процессов редукции уже образовавшегося NO_x
- 3) Частично конвертировать углеводород в синтез газ, что позволит получить более стабильное горение пламени

Для анализа такой возможности необходимо разработать кинетический механизм, описывающий с хорошей точностью (на уровне нескольких ppm) образование окислов азота, а также модель дугового разряда, учитывающей как химические превращения так основные физические явления, влияющие на производство NO_x . В соответствии с этим статья состоит из трёх частей. В первой части описывается процедура построения химического механизма, во второй части описывается модель разряда и результаты моделирования. Статья заканчивается выводами.

2. Разработка кинетического механизма образования окислов азота при горении метана в богатых смесях.

Разработка кинетического механизма, его редуцирования и валидирования использовался программный пакет для физико-химического моделирования Chemical Workbench (CWB) **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Для разработки кинетического механизма, способного описывать образование и гибель NO при горении богатых смесей метан-воздух, был выбран Коппов механизм [8]. Данный механизм, состоящий из 127 веществ и 1200 обратимых элементарных реакций, разработан для горения метана и природного газа с учетом N-H-O химии и образования NO в пламенах, и широко валидировался на экспериментальных данных. Однако данный механизм достаточно большой, чтобы его можно было использовать в модели разряда, поэтому необходимо его значительно сократить с учетом горения богатых смесей при больших давлениях.

Редуцирование проводилось в два этапа. На первом этапе детальный механизм, описывающий горение метана, уменьшался до скелетного механизма, который описывает такое же поведение данного процесса как и детальный, но имеет значительно меньше реакций и веществ, причем все реакции элементарные.

На втором этапе редуцирования из скелетного механизма был получен редуцированный механизм, который имеет такое же поведение окисления метана для богатых смесей как и детальный, но количество реакций и веществ должно быть таким, чтобы его можно было использовать как в модели разряда, так и в CFD программе. Причем поведение образования и гибели NO должно воспроизводить аналогичное поведение, полученное с использованием детального механизма.

2.1 Разработка скелетного механизма горения метана.

Для того, чтобы получить скелетный механизм из детального механизма, адекватно воспроизводящий горение в следующем диапазоне начальных условий:

- начальная температура: 1200K - 2000K
- начальное давление: 20 atm
- стехиометрическое соотношение топливо/воздух $\phi = 4$

надо решить две задачи:

- Идентифицировать и удалить ненужные вещества;
- Идентифицировать и удалить ненужные реакции.

Ненужные вещества это подкласс веществ в детальном механизме, которые могут быть удалены без существенного изменения результатов кинетического моделирования с учетом конечной цели. Ненужные реакции это реакции, которые могут быть исключены из детального механизма без существенного изменения результатов кинетического моделирования. Для получения скелетного механизма использовался встроенный в Chemical Workbench модуль редуцирования механизмов Mechanism Reduction [9], в котором использовались следующие методы:

- Метод редуцирования Directed Relation Graph (Граф Прямых Связей) [10] для идентификации и удаления ненужных веществ;
- Метод редуцирования Calculation Singular Perturbation (Метод Вычислительных Сингулярных Возмущений) [11]) для идентификации и удаления ненужных реакций.

Редуцирование проводилось при начальной температуре 1500K и давлении 20 атм для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 4:1:3.76$ ($\phi=4$).

После применения DRG метода в детальном кинетическом механизме с порогом $E=0.3$ был получен кинетический механизм, состоящий из 62 веществ и 605 реакций. На рис. 1 показано поведение основных концентраций (а), концентрации NO (б) и температуры (в) в процессе горения метана для давления 20 атм и начальной температуры 1500 K.

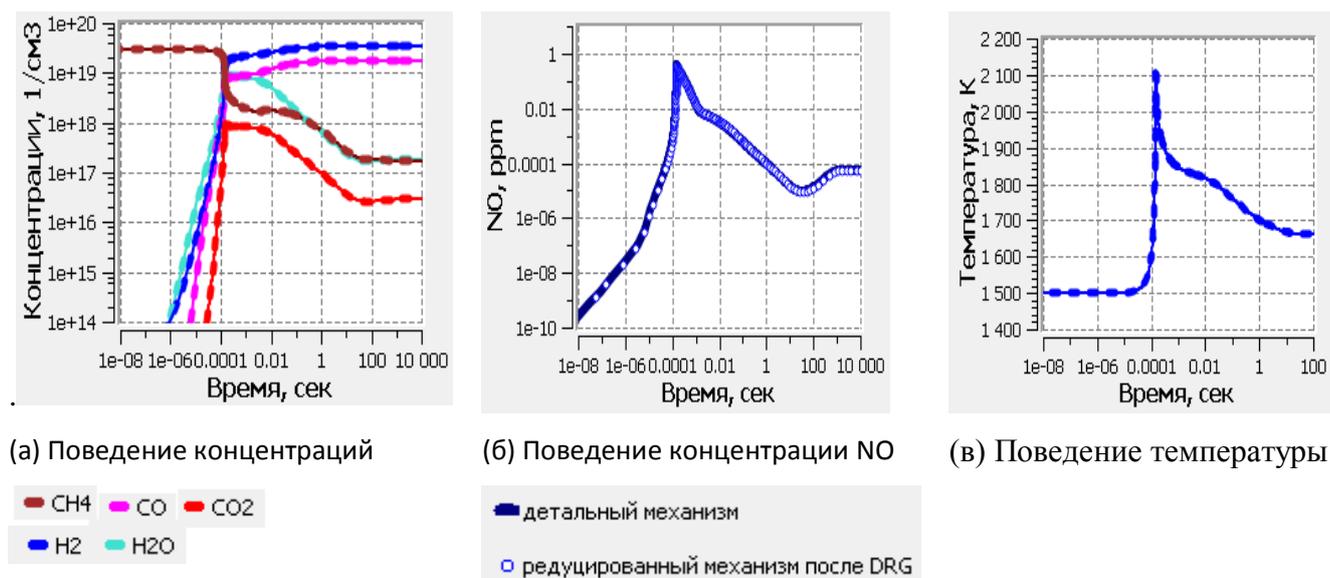


Рис.1. Поведение основных концентраций (а), концентрации NO (б) и температуры (в) в процессе горения смеси метан – воздух (CH₄:O₂:N₂ = 2:1:3.76), полученные с использованием Коппов механизма [8] (сплошная линия) и DRG редуцированного механизма, в процессе горения метана при давлении 20 атм и начальной температуре 1500 К.

После применения CSP метода с порогом $E = 0.3$ к полученному DRG механизму был получен скелетный механизм, состоящий из 36 веществ и 324 обратимых реакций. На рис. 2 показано поведение основных концентраций (а), концентрации NO (б) и температуры (в) в процессе горения метана для давления 20 атм и начальной температуры 1500 К.

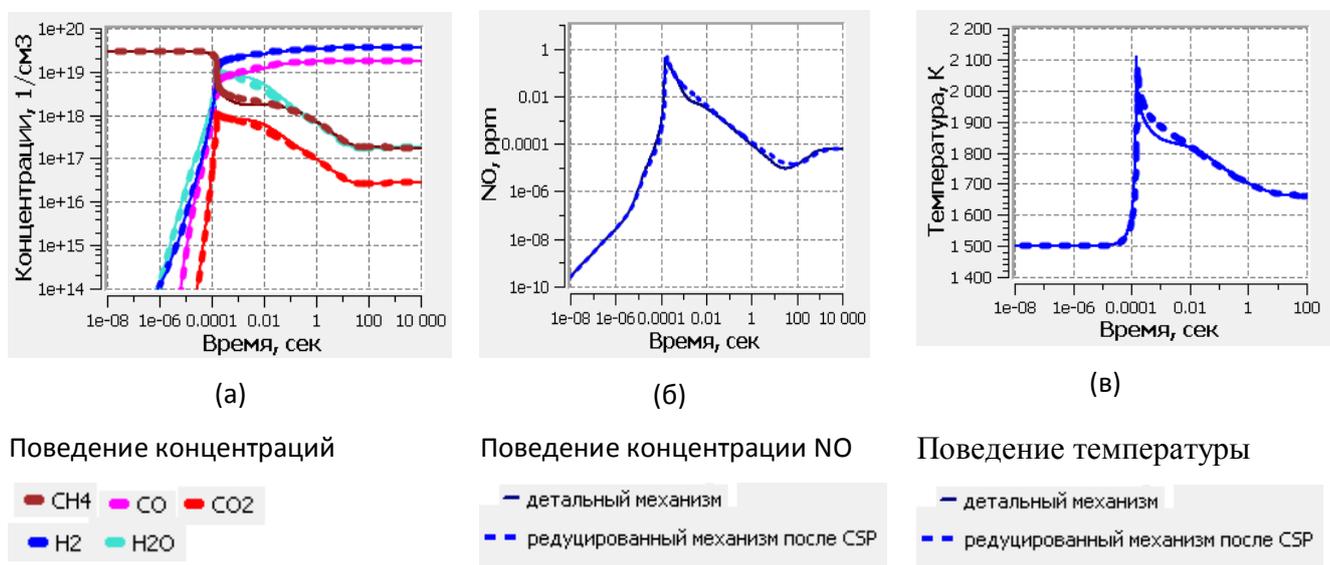


Рис.2. Поведение основных концентраций (а), концентрации NO (б) и температуры (в) в процессе горения смеси метан – воздух (CH₄:O₂:N₂ = 2:1:3.76), полученные с использованием Коппов механизма [8] (сплошная линия) и CSP редуцированного механизма, в процессе горения метана реакции для давления 20 атм и начальной температуре 1500 К.

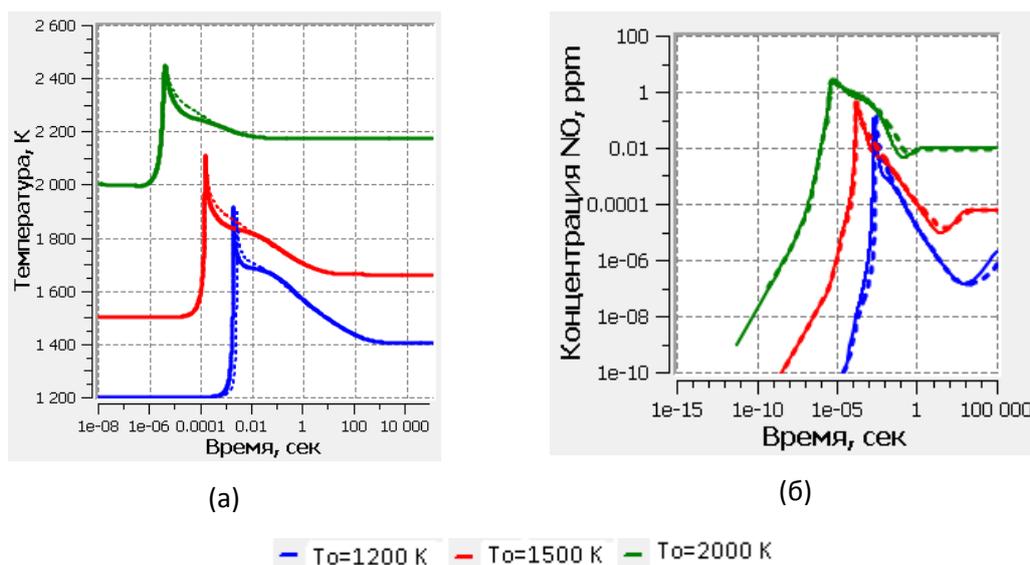


Рис.3. Поведение температуры (а) и концентрации NO (б) в процессе горения смеси метан – воздух ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 2:1:3.76$), полученные с использованием Konnov механизма [8] (сплошная линия) и CSP редуцированного механизма, в процессе горения метана для давления 20 атм и начальных температур 1200 К, 1500 К, 2000 К.

Полученный после редуцирования кинетический механизм, состоящий из 36 веществ и 324 обратимых реакций, будет называться скелетным.

2.2 Разработка редуцированного механизма горения метана для богатых смесей в области повышенных давлений.

Полученный скелетный механизм горения метана является еще довольно большим для использования в модели разряда, а тем более в CFD программе. Поэтому для редуцирования скелетного механизма использовался экспертный анализ. Сначала используя диаграмму путей реакций в каждый момент времени горения метана при начальной температуре 1500 К и давлении 20 атм были определены основные пути гибели исходных веществ и образования продуктов. Кроме того рассматривались пути реакций промежуточных продуктов. На рис.4 показана диаграмма основных путей гибели метана с образованием основных продуктов CO и CO_2 в момент времени 1.56 сек.

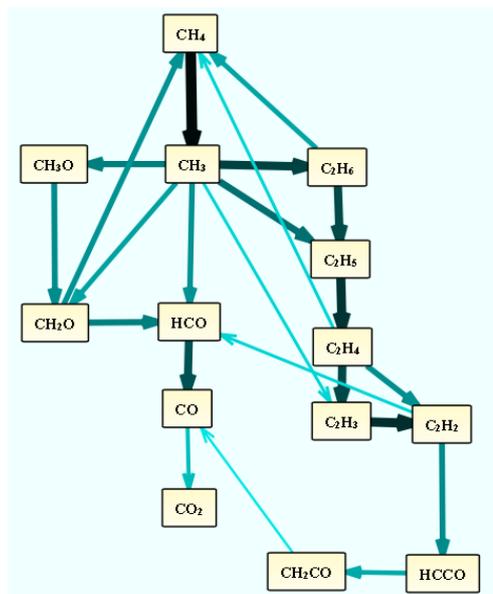


Рис.4. Диаграмма путей реакций гибели CH_4 в момент времени $t=1.56$ сек в процессе горения метана при давлении 20 атм и начальной температуре 1500 К.

Исследуя скорости образования и гибели каждого вещества, были определены приоритетные реакции. На рис.5 приведены скорости реакций гибели CH_3 радикала в процессе горения метана при давлении 20 атм и начальной температуре 1500 К. Видно, что наиболее важными реакциями гибели метил радикала являются реакции

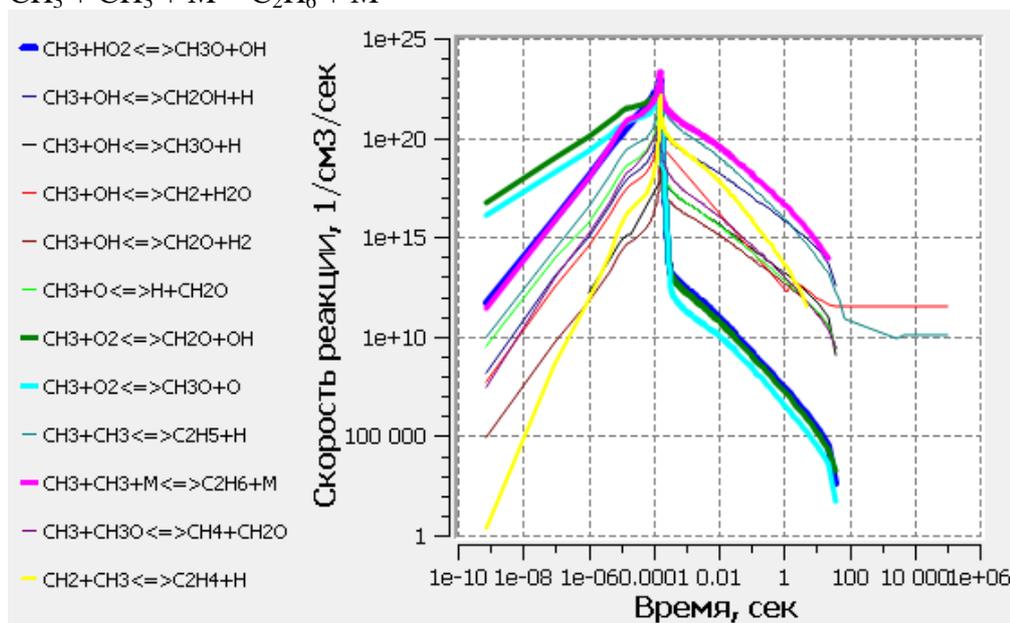
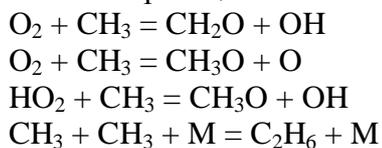


Рис.5. Скорости реакций гибели CH_3 радикала в процессе горения метана при давлении 20 атм и начальной температуре 1500 К.

Используя квазистационарный подход был получен редуцированный механизм горения метана для богатых смесей, который приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Редуцированный механизм горения метана для богатых смесей

$CH_4 + M = CH_3 + H + M$	$CH_3O + M = CH_2O + H + M$	$OH + C_2H_2 = CH_3 + CO$	$H + CH_3OH = H_2 + CH_3O$
$OH + CH_4 = CH_3 + H_2O$	$CH_3 + CH_3 + M = C_2H_6 + M$	$O_2 + C_2H_2 = HCCO + OH$	$2H + M = H_2 + M$
$O + CH_4 = CH_3 + OH$	$OH + C_2H_6 = C_2H_5 + H_2O$	$H + HCCO = CH_2 + CO$	$O + H_2 = OH + H$
$H + CH_4 = CH_3 + H_2$	$H + C_2H_6 = C_2H_5 + H_2$	$O_2 + HCCO = 2CO + OH$	$H + O_2 = OH + O$
$CH_2 + CH_4 = 2CH_3$	$C_2H_5 + M = C_2H_4 + H + M$	$CO + NO_2 = CO_2 + OH$	$H + O_2 + M = HO_2 + M$
$O_2 + CH_4 = CH_3 + HO_2$	$C_2H_4 + M = C_2H_2 + H_2 + M$	$CO + OH = CO_2 + H$	$H + OH + M = H_2O + M$
$O_2 + CH_3 = CH_2O + OH$	$H + CH_2O = HCO + H_2$	$CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$	$OH + H_2 = H_2O + H$
$O_2 + CH_3 = CH_3O + O$	$HCO + M = H + CO + M$	$O_2 + CH_2 = CH_2O + O$	$OH + OH = H_2O + O$
$CH_2O + CH_3 = HCO + CH_4$	$O_2 + HCO = CO + HO_2$	$CH_3OH + M = CH_3 + OH + M$	$H + HO_2 = 2OH$
$HO_2 + CH_3 = CH_3O + OH$	$O + C_2H_2 = HCCO + H$	$H + CH_3OH = CH_3 + H_2O$	

Для определения механизма, ответственного за образование и гибель NO был проведен аналогичный анализ. На рис.6 показаны основные пути расходования N2 с учетом образования (а) и гибели (б) NO в процессе горения метана при давлении 20 атм и начальной температуре 1500 К.

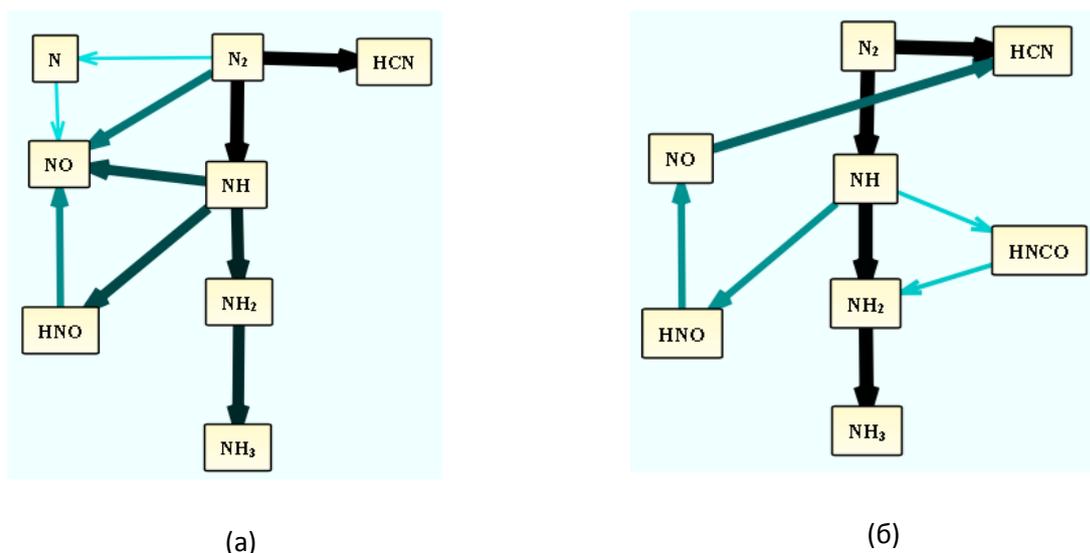
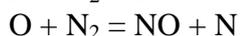
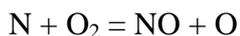
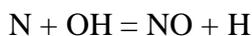


Рис.6. Диаграмма путей реакций образования (а) и гибели (б) NO в моменты времени $t=6.87e-6$ сек (а) и $t = 1.9e-4$ сек (б) в процессе горения метана при давлении 20 атм и начальной температуре 1500 К.

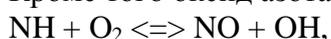
В богатых смесях оксид азота NO образуется по механизму Зельдовича



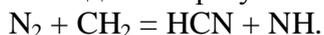
Реакция между OH и N, которая важна в богатых смесях где $[OH] \gg [O]$ также рассматривается как часть механизма Зельдовича



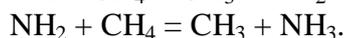
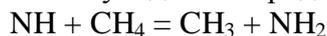
Кроме того оксид азота образуется в реакции молекулярного кислорода с NH,



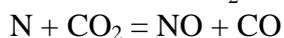
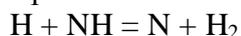
последний образуется в реакции молекулярного азота с CH2



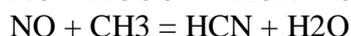
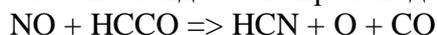
После ухода кислорода из зоны реакции NH переходит в аммиак в реакциях



Кроме того NH вносит вклад в образование оксида азота в реакциях



Гибель оксида азота происходит в следующих реакциях



Таким образом, получен редуцированный механизм горения метана для богатых смесей в области повышенных давлений, состоящий из 28 веществ и 51 обратимой реакции.

2.3 Проверка редуцированного механизма

Данный механизм проверялся на аналогичных результатах, полученных на детальном механизме. На рис.7. показано поведение основных концентраций (а), концентрации NO (б) и температуры (в) в процессе горения метана для давления 20 атм и начальной температуры 1500 К. Пунктирные линии соответствуют результатам, полученным на редуцированном механизме.

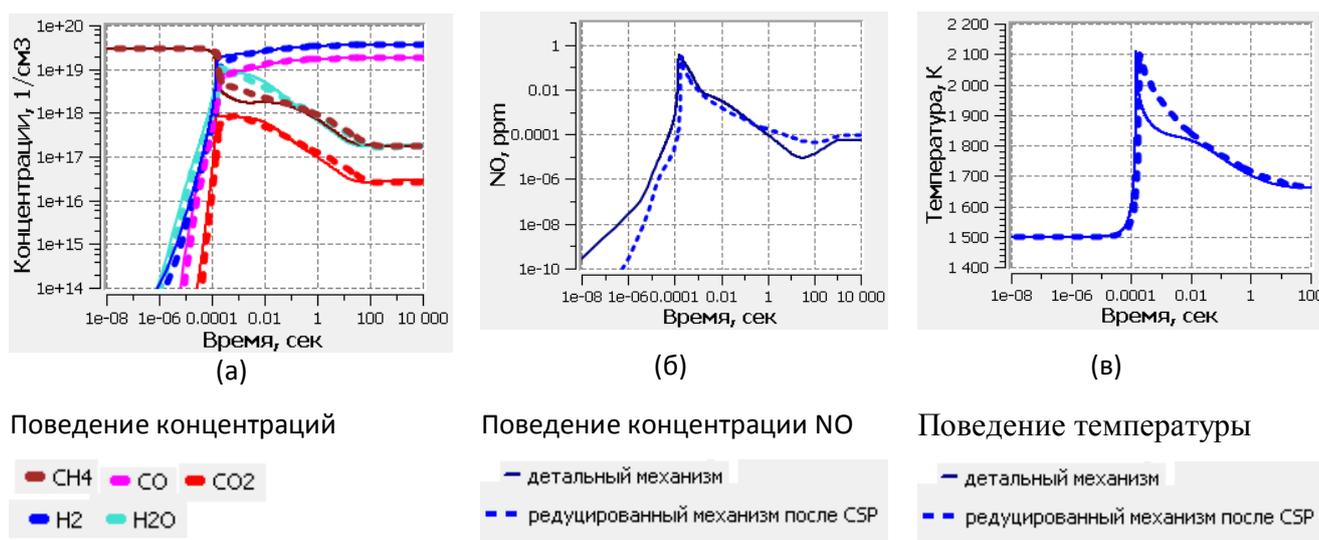


Рис.7. Поведение основных концентраций (а), концентрации NO (б) и температуры (в) в процессе горения смеси метан – воздух ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 2:1:3.76$), полученные с использованием детального механизма [8] (сплошная линия) и редуцированного механизма (пунктирная линия), в процессе горения метана при давлении 20 атм и начальной температуре 1500 К.

На рис.8. показано поведение промежуточных продуктов и важных радикалов в процессе горения метана для давления 20 атм и начальной температуры 1500 К.

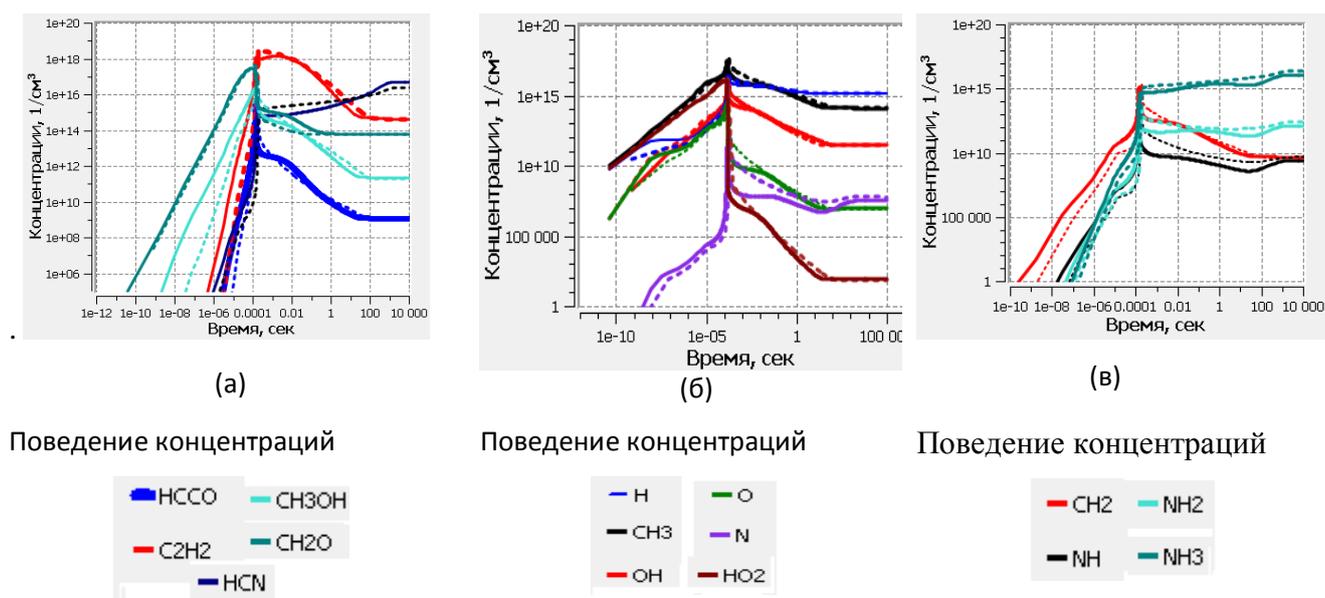


Рис.8. Поведение концентраций промежуточных продуктов (а) и радикалов (б, в) в процессе горения смеси метан – воздух ($CH_4:O_2:N_2 = 2:1:3.76$), полученные с использованием детального механизма [8] (сплошная линия) и редуцированного механизма (пунктирная линия), в процессе горения метана при давлении 20 атм и начальной температуре 1500 К.

На рис.9 показаны поведения температуры (а) и концентрации NO в процессе горения данной смеси, полученные на детальном и редуцированном механизмах при давлении 20 атм и начальных температурах 1200 К, 1500 К, 2000 К.

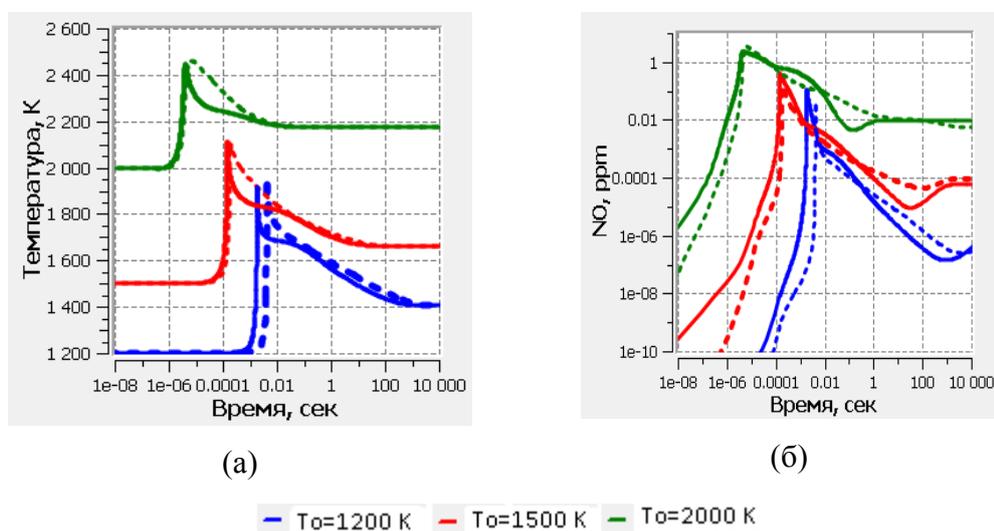


Рис.9. Поведение температуры (а) и концентрации NO (б) в процессе горения смеси метан – воздух ($CH_4:O_2:N_2 = 2:1:3.76$), полученные с использованием Коппов механизма [8] (сплошная линия) и редуцированного механизма, в процессе горения метана реакции для давления 20 атм и начальных температур 1200 К, 1500 К, 2000 К.

Анализируя полученные результаты по проверке редуцированного механизма, можно сделать вывод, что данный редуцированный механизм адекватно описывает горение богатых смесей метан-воздух на диапазоне температур 1200 К – 2000 К на давлении 20 атм.

3 Модель дугового разряда.

Модель включала в себя 1-мерные уравнения тепломассо-переноса, совмещённые с уравнениями на химическую кинетику в предположении цилиндрической симметрии. Плазма считалась равновесной. Система уравнений замыкалась уравнениями электрической цепи с заданным значением тока в канале дуги. Граничными условиями являлись значения концентраций на поверхности дуги и нулевые производные на концентрации и параметры дуги в её центре.

Таким образом, моделирование воспламенения метано – воздушной смеси в дуговом разряде сводится к решению системы уравнений стационарной многокомпонентной гидродинамики совместно с законом Ома. В систему уравнений входят: уравнения непрерывности плотностей потоков компонентов (1), энергобаланса (2), а также закон Ома (3):

$$\frac{1}{r} \frac{\partial J_i}{\partial r} = W_i(c, T), i=1 \dots m, \quad (1)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \sum_i h_i J_i - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \sigma E^2 \quad (2)$$

$$E = \frac{I}{2\pi \int_0^R \sigma r dr} \quad (3)$$

Здесь T - температура смеси, К, h_i - массовая плотность энтальпии i -го компонента, Дж/кг, \tilde{h}_i - массовая доля i -го компонента, J_i - массовая плотность потока i -го компонента, кг/м²/с, W_i - химические источниковые члены, кг/м³/с, m - номер компонента, σ - электропроводность газовой смеси, 1/Ом·м, E - напряженность электрического поля, В/м, I - электрический ток, А.

Система уравнений (1)-(3) дополняется следующими граничными условиями:

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (4)$$

$$c_i = c_i^0; \quad T = T^0 \quad (5)$$

В задаче рассматривается аксиально-симметричный дуговой разряд, (4) - условие цилиндрической симметрии на оси дуги, (5) - условия на внешней границе, где T^0 - температура окружающего газа стенки, c_i^0 - концентрации воздуха и метана на «поверхности».

Диффузионные потоки J_i вычисляются из уравнений Стефана-Максвелла. Для вычисления транспортных свойств чистых компонентов используются формулы кинетической теории газов, в приближении потенциала взаимодействия Ленарда-Джонса.

Электропроводность газа рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{\sqrt{2m_e k T} \sum_i n_i Q_{ei}} \quad (6)$$

Здесь n_e - концентрация электронов, их заряд и масса соответственно, n_i концентрация i -го компонента, Q_{ei} - сечение упругих столкновений электрона с i -м компонентом, k - постоянная Больцмана. Концентрация электронов n_e вычисляется из условия термодинамического равновесия.

Химические источниковые члены вычислялись с использованием формулы Аррениуса:

$$K_{s^+} = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

$$W_k = \mu_k \sum_s \left(K_{s+} \prod_{js} n_{js} - K_{s-} \prod_{js} n_{js} \right) \quad (8)$$

Здесь N_A – число Авогадро, n_i – концентрация i -го компонента, моль/м³, $K_{s\pm}$ – константы скоростей прямых и обратных реакций. Для обратимых реакций константа скорости обратной реакции вычисляется либо по формуле (7), либо через константу равновесия

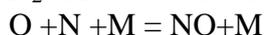
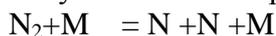
$$K_{s-} = \left(\frac{p_0}{RT} \right)^{\Delta N} \exp\left(\frac{\Delta \Phi}{R} \right) K_{s+}$$

где ΔN – изменение числа частиц в реакции, p_0 – стандартное давление (1 физ. атм.) $\Delta \Phi$ – изменение приведённого термодинамического потенциала в реакции.

Для численного решения системы (1)-(5) использовалась консервативная схема с расщеплением по процессам, обладающая свойством полной аппроксимации. Стационарное решение (1)-(3) находится методом установления.

4. Моделирование кинетики производства-восстановления NOx в равновесном разряде

Для моделирования кинетики производства – восстановления NO в разряде использовался полученный выше редуцированный механизм с добавленными реакциями



Для моделирования использовались параметры разряда характерные для скользящей дуги в зоне пилотного пламени турбины со следующими параметрами:

- радиус дуги 0.1 см
- ток 0.2 А
- температура на границе дуга-окружающий газ 700 К
- состав газа на границе дуга-окружающий газ определяется стехиометрией

Время пребывания химических соединений в такой дуге ограничено временем диффузии на её размере:

$$\tau = \frac{R^2}{D} \sim 1-10 \text{ мс}$$

Так как тело дуги окружено холодным газом, в котором происходит закалка продуктов, то важным является конкуренция скорости химических процессов и скорости переноса компонент из тела дуги наружу. Моделирование проводилось для дуги находящейся в потоке CH₄-воздушной смеси.

На рис. 10 приведено распределение концентрации NO в канале дуги при разных стехиометриях смеси. Видно, что в случае стехиометрической смеси в дуге, особенно в её центре производится на много большее количество окисла азота. Причина этого видна из сопоставления этого результата с рисунками 11 и 12. Из них видно, что в случае парциального окисления, концентрации атомарного O и N, частиц ответственных за генерацию NO, значительно меньше. Причина падения концентрации атомарного N и O, как отмечалось, состоит в их химическом связывании с продуктами диссоциации и реакций CH₄.

На рис. 13 приведены профили температур при разных стехиометриях. Важным является тот факт, что температура у края дуги в случае парциального окисления ниже чем при стехиометрии горения. Хотя понижение кажется незначительным, однако, следует учиты-

вать, что это изменение влияет экспоненциально на скорость реакций. Этот дополнительный факт ещё больше должен понижать поток NOx с поверхности дуги.

Зависимость скорости производства стабильных продуктов дугой в зависимости от стехиометрии показано на рисунке 14. Видно, что дуга конвертирует топливо частично в синтез газ при превышении стехиометрии над стехиометрией обычного горения. Создаваемая восстановительная среда способствует обратной конверсии NO.

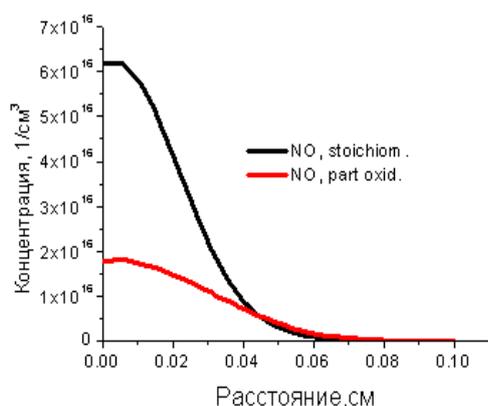


Рис.10. Концентрация NO в зависимости от расстояния от центра канала дуги при стехиометрической смеси и при частичном окислении.

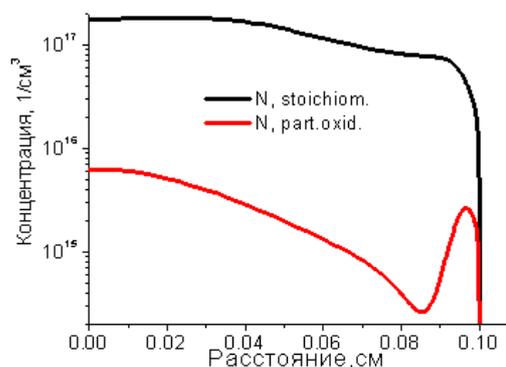


Рис.11. Концентрация атомарного N в зависимости от расстояния от центра канала дуги при стехиометрической смеси и при частичном окислении.

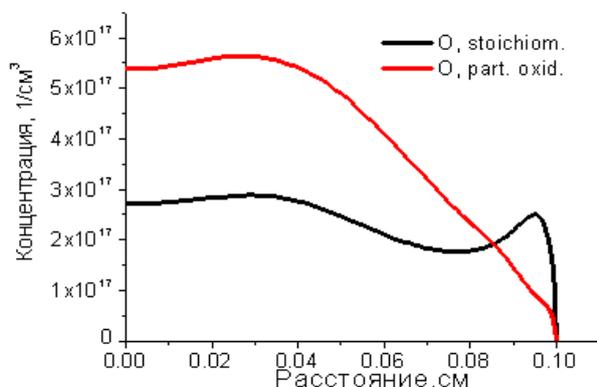


Рис.12. Концентрация атомарного O в зависимости от расстояния от центра канала дуги при стехиометрической смеси и при частичном окислении.

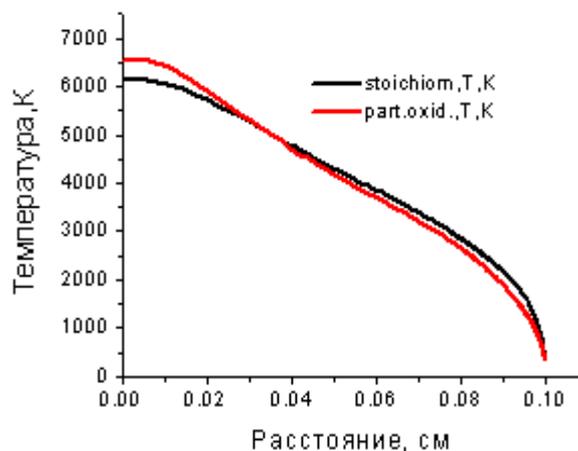


Рис.13. Температура в зависимости от расстояния от центра канала дуги при стехиометрической смеси и при частичном окислении.

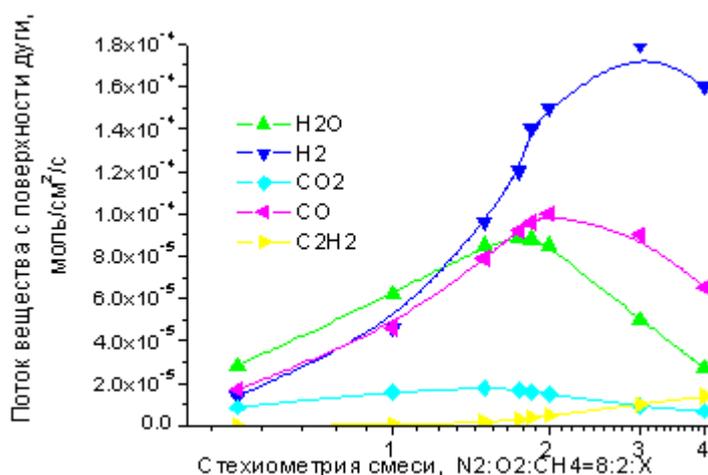


Рис.14. Изменение потока стабильных соединений H_2O , H_2 , CO_2 , CO , C_2H_2 с единицы поверхности дуги при различной стехиометрии смеси. Дуга $R=0.1$ см, ток 0.2 А, $P=1$ атм.

На рис.15 показана зависимость скорости производства дугой NO и основных радикалов. Видно, что скорость производства резко падает при изменении стехиометрии от 1 (стехиометрия горения) до 4 (парциальное окисление). Одновременно падает поток радикалов ответственных за образование NO - атомов O и растёт поток радикалов ведущих восстановление NO - атомов H .

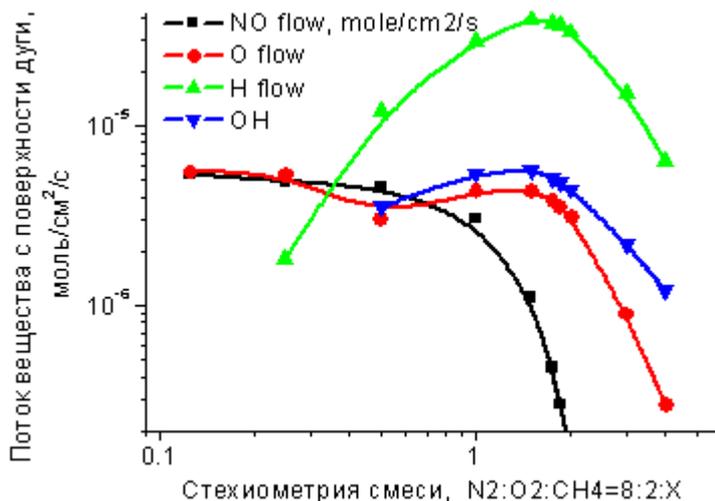


Рис.15. Изменение потока NO , O , H , OH с единицы поверхности дуги при различной стехиометрии смеси. Дуга $R=0.1$ см, ток 0.2 А, $P=1$ атм.

Такое поведение вызвано несколькими физическими причинами. Во-первых, при повышении концентрации метана в смеси, продукты его диссоциации и его реакций начинают интенсивно взаимодействовать с предшественниками NO - атомами N и O . Это приводит к уменьшению полной скорости производства NO в центре дуги. Во-вторых, добавление метана в стехиометрии выше обычного горения приводит к понижению температуры, как за счёт падения энтальпии смеси, так и за счёт дополнительных потерь на диссоциацию мета-

на в дуге. Как известно, механизм Зельдовича, очень чувствителен к изменению температуры и даже небольшое её изменение приводит к уменьшению генерации NO. В третьих, время пребывания NO в дуге сопоставимо с временем реакций его восстановления. Таким образом, восстановительная атмосфера приводит к дополнительному подавлению производства NO.

4. Заключение

Для исследования производства NOx при использовании равновесных типов разрядов при горении метаново-воздушных смесей разработан редуцированный механизм, позволяющий адекватно описывать горение метана в богатых смесях при повышенных давлениях, а также способный корректно воспроизводить образование и гибель NO. Путём моделирования скользящей дуги при различных значениях стехиометрии метано-воздушной смеси удалось установить, что при переходе смеси от стехиометрического состава к богатой (избытку топлива) происходит изменение, как характеристик дуги так и химических процессов протекающих в ней. Показано, что при повышении стехиометрии, происходит понижение температуры внутри дуги а также преимущественная реакция атомов O и N с продуктами диссоциации CH₄. Дополнительно, на краю дуги, при переходе образовавшегося NO из дуги в окружающий газ происходит конверсия NO при реакции с продуктами. Всё это приводит к резкому уменьшению скорости производства NO (на несколько порядков) при изменении стехиометрии CH₄-воздушной смеси от стехиометрического горения к парциальному окислению.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по государственному контракту от «27» марта 2013 г. № 14.516.11.0038 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»

Литература

1. ГОСТ 28775-90 Газоперекачивающие агрегаты с газотурбинным приводом. Общее описание. М.: Стандартинформ, 2005, с.12.
2. В. Н. Лавров, А. М. Постников, Ю. И. Цыбизов, Г. Д. Мальчиков, В. В. Гребнев, А. В. Морозов. Разработка системы низко эмиссионного горения топлива в газотурбинных установках// Вестник СГАУ, №2 (13), 2007
3. Rulon Crosby. US Patent 5640841, 1997.
4. Arthur Wesley Jonson et al. US Patent 6453660, 2002.
5. Andrey Starikovskiy, Nickolay Aleksandrov, Plasma-assisted ignition and combustion . Progress in Energy and Combustion Science. p. 62-108, 2013.
6. Zeldovich, J. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. Acta. Physiochem., 21(4), 1946.
7. Deminsky M., Chorkov V., Belov G., Cheshigin I., Knizhnik A., Shulakova E., Shulakov M., Iskandarova I., Alexandrov V., Petrusev A., Kirillov I., Strelkova M., Umanski S., B. Potapkin. Chemical Workbench – Integrated Environment for Material Science. 28. 169, 2003.
8. Konnov, A.A., Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons. 28-th Symposium (Int.) on Combustion, Edinburgh, Abstr. Symp. Pap. p. 317, 2000.
9. Lebedev AV., Okun MV., Chorkov VA., Tokar PM., Strelkova M. Systematic Procedure For Reduction Of Kinetic Mechanisms Of Complex Chemical Processes And Its Software Implementation. 51. 73, 2013.
10. Lu T., Law CK. A Directed Relation Graph Method for Mechanism Reduction. Proc. Comb. Inst. 30, 1333, 2005.

11. Valorani M., Creta F., Goussis DA., Najm HN., Lee JC. Chemical Kinetics Mechanism Simplification via CSP. *Combust. Flame.* 146. 29, 2006.

Статья поступила в редакцию 3 сентября 2013 г.