

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 534.222.2

ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА В ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛНАХ

© 2011 г. С. М. Фролов*, В. Я. Басевич, В. С. Аксенов, П. А. Гусев, В. С. Иванов,
С. Н. Медведев, В. А. Сметанюк, К. А. Авдеев, Ф. С. Фролов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

**E-mail: smfrol@center.chph.ras.ru*

Поступила в редакцию 18.03.2011

С помощью детальных кинетических расчетов и экспериментов показано, что эмиссионные показатели детонационных горелочных устройств (ДГУ) по оксидам азота значительно ниже, чем в существующих мощных горелках-аналогах. При некоторых условиях, применимых в основном к ДГУ с вращающейся детонацией, основным компонентом оксидов азота может оказаться N_2O .

Ключевые слова: детонация, эмиссия оксидов азота, расчет, эксперимент.

При разработке новых энергосберегающих технологий на основе импульсно-детонационного горения [1] или горения во вращающейся детонационной волне [2] всегда возникает вопрос об экологических показателях процесса, особенно об ожидаемом выходе оксидов азота. Дело в том, что в детонационных горелочных устройствах (ДГУ) рабочий процесс будет проходить в режиме самовоспламенения при высоких давлениях и температурах в бегущей детонационной волне. В связи с этим часто высказывается мнение, что выход оксидов азота в ДГУ будет несопоставимо велик по сравнению с существующими мощными горелками-аналогами, работающими на медленном горении. Однако имеется и другая, противоположная точка зрения: ожидается, что вследствие очень короткого времени сгорания горючей смеси в ДГУ и быстрого расширения продуктов детонации эмиссионные показатели оксидов азота будут ниже, чем в существующих горелках-аналогах. Цель данной работы — прояснить этот вопрос на основе детальных кинетических расчетов и экспериментальных исследований образования оксидов азота в волне детонации.

Для расчетов использовали применявшийся ранее детальный кинетический механизм (ДКМ) окисления и горения метана, дополненный блоком реакций молекулярной группы $H-C-N-O$, описывающих образование “быстрого” и “термического” оксидов азота [3], и блоком реакций образования N_2O .

Для определения условий образования оксидов азота в детонационной волне использовали кинетическую программу, предусматривающую постоянство давления. Эту программу применили к условиям, когда временные профили температуры и давления — переменные. Профили определяли из

одномерного газодинамического расчета, в котором пренебрегали молекулярными тепло- и массообменом, имея в виду относительно большие характерные времена этих процессов по сравнению с характерными временами химических и газодинамических процессов за фронтом волны.

Для проведения кинетических расчетов профили давления $P(t)$ и температуры $T(t)$ аппроксимировали кусочно-ступенчатыми функциями. В кинетической программе поэтапно задавали ступенчатое давление P_1, P_2, \dots, P_i , (i — число шагов). Начальную температуру T_{01} на первом шаге подбирали такой, чтобы после самовоспламенения смеси значение температуры было таким же, как в детонационной волне. На каждом последующем отрезке текущую начальную температуру T_{0i} задавали постоянной, т.е. соответствующей $T(t)$, полученной в газодинамическом расчете.

На рис. 1 представлены результаты расчета образования оксида азота NO по изложенной выше методике. Резкий подъем (почти вертикальный) концентрации NO в момент прихода детонационной волны ($t \approx 0.2$ мс) соответствует образованию “быстрого” оксида азота, получающегося в цепи реакций, начало которой, как это предполагается, создается взаимодействием радикалов CH и CH_2 с молекулярным азотом воздуха. Отметим, что экспериментально “быстрый” оксид азота наблюдался только в ламинарных пламенах, и модели его образования разрабатывались тоже только применительно к этим пламенам, а не к детонационным волнам. На рис. 1 при $t > 0.5$ мс (через ≈ 0.3 мс после прихода волны детонации) рост концентрации NO прекращается на уровне 276 ppm. На этих временах

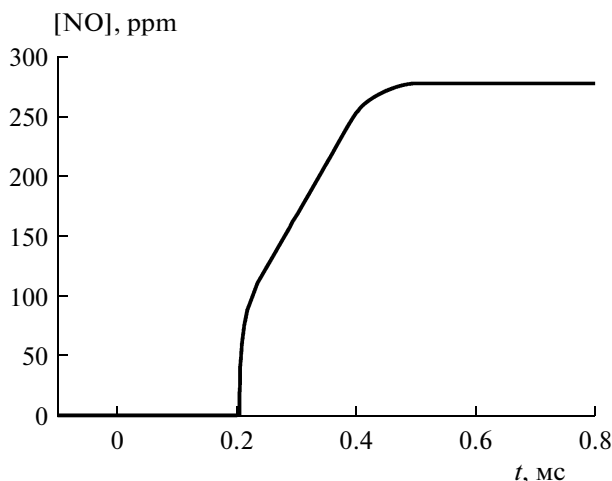


Рис. 1. Расчет образования NO по кинетической программе с применением ДКМ.

концентрация N_2O в продуктах детонации стехиометрической смеси была пренебрежимо мала.

Для проверки расчетов нами были проведены измерения выхода оксидов азота NO_x на экспериментальном образце импульсно-детонационного горелочного устройства (ИДГУ), работающего на природном газе с 98.9%-ным содержанием метана. Описание ИДГУ и его работы приведено в [4]. Здесь лишь отметим, что детонационная труба в ИДГУ имела диаметр 94 мм, близкий к предельному диаметру детонации стехиометрической метановоздушной смеси, и длину 3600 мм. Переход горения в детонацию происходил на расстоянии ~ 2000 мм до открытого выходного сечения трубы, так что в конце трубы, где отбирались пробы продуктов детонации, сгорание смеси происходило в детонационном режиме. Забор проб проводился при помощи зонда с обратным клапаном и флейтой для рассеивания направленного движения продуктов детонации. Трубку зонда вставляли в трубу ИДГУ вдоль оси на глубину 500 мм от выходного сечения. Измерение содержания оксидов азота в продуктах детонации проводили с помощью газоанализатора "Testo 335" (производство Testo AG, Германия).

Для детонационной волны, распространяющейся по стехиометрической смеси природного газа с воздухом при $P_0 = 0.1$ МПа и $T_0 = 293$ К, экспериментально получено среднее (по серии опытов) значение концентраций оксидов азота $[NO_x] \approx 210$ ppm, в том числе $[NO] \approx 203$ ppm.

Расчетное значение выхода NO (276 ppm) удовлетворительно согласуется с измеренным (203 ppm), особенно если учесть, что в эксперименте наблюдался околопредельный (спиновый) режим детонации с дефицитом средней скорости в 100–200 м/с по отношению к термодинамическому

значению для стехиометрической метановоздушной смеси (≈ 1800 м/с). Действительно, вследствие меньшей скорости волны температура продуктов детонации в экспериментах была ниже, чем в расчете, и, следовательно, измеренный выход NO должен быть ниже.

Для сравнения полученного расчетного и измеренного выхода NO с характеристиками существующих аналогов в качестве аналогов следует рассматривать мощные промышленные горелочные устройства с высокой принудительной подачей топливных компонентов и высокой температурой горения. В таких горелочных устройствах предусмотрен предварительный подогрев воздуха, поступающего в камеру сгорания. Выход NO_x в таких горелках достигает 500–700 ppm [5]. Даже применение самых современных схем многостадийного горения в таких горелках позволяет снизить выход NO_x только до уровня 400 ppm, что в 1.5–2 раза выше, чем показатели, полученные в ИДГУ. Таким образом, эмиссионные показатели ИДГУ по выходу оксидов азота оказались значительно ниже, чем в существующих мощных горелках-аналогах.

При проведении кинетических расчетов образования оксидов азота в детонационных волнах нами обнаружена интересная особенность, касающаяся соотношения разных оксидов азота в продуктах детонации. В ДКМ были включены известные реакции образования и расщепления N_2O (семь прямых и, соответственно, столько же обратных элементарных реакций). Расчеты по кинетической программе показали, что при самовоспламенении бедной метановоздушной смеси с коэффициентом избытка окислителя $\alpha = 2$ существуют условия, когда концентрация N_2O выше концентрации NO: $[N_2O] > [NO]$. Такие условия достигаются на очень малых

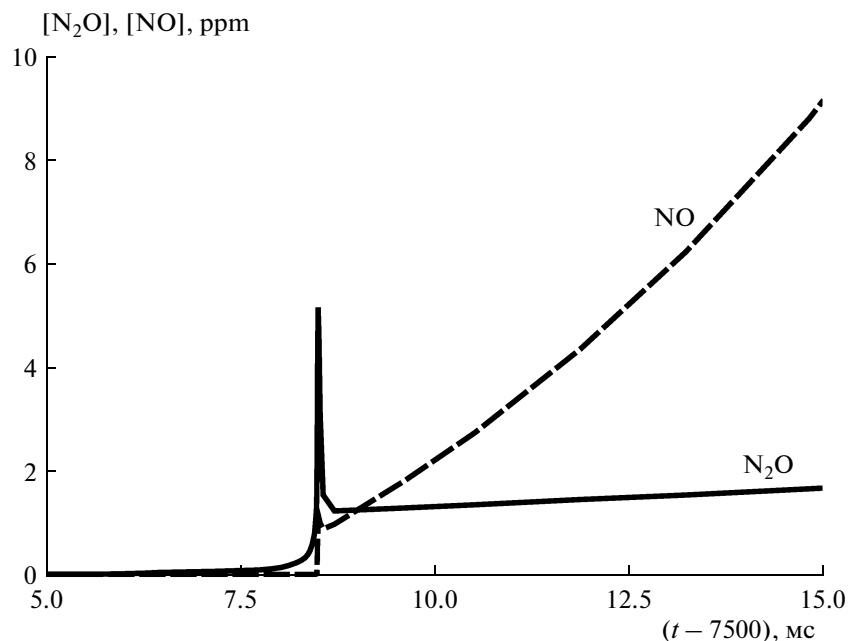


Рис. 2. Образование N_2O и NO при самовоспламенении метановоздушной смеси. Состав смеси: $\alpha = 2$, $P_0 = 2.4$ МПа, $T_0 = 650$ К. Конечная температура горения — 2043 К.

временах (порядка 0.1 мс). На рис. 2 показан пример такой ситуации.

Видно, что в течение короткого времени (≈ 0.2 мс) концентрация N_2O выше концентрации NO и достигает 5 ppm. Исходя из этого, можно ожидать, что в ДГУ с горением во вращающейся детонационной волне с очень короткими характерными временами процесса основным компонентом оксидов азота будет N_2O . Например, в кольцевой камере ДГУ высотой 0.2 м с вращающейся детонационной волной осевая скорость истечения продуктов детонации ~ 1000 м/с и характерное время процесса составит ≈ 0.2 мс. Недавно нам стало известно, что этот эффект (преобладание N_2O в продуктах детонации) зарегистрирован экспериментально в ИГиЛ СО РАН. Таким образом, с помощью детальных кинетических расчетов и экспериментов показано, что эмиссионные показатели ДГУ по выходу оксидов азота значительно ниже, чем в существующих мощных горелках-аналогах. При некоторых условиях, применимых в основном к ДГУ с вращающейся детонацией, основным компонентом оксидов азота может оказаться N_2O .

Работа выполнена при поддержке Министерством образования и науки Российской Федерации

(государственные контракты № 02.516.12.6026 “Разработка процесса импульсного детонационного горения природного газа для повышения эффективности работы энергетических установок” и П502 “Разработка методов численного моделирования нестационарного горения и детонации газов и капельных смесей в каналах сложной геометрии и полуграниченных объемах для применения в импульсно-детонационных энергетических установках”), а также при поддержке Президиумом РАН (Программа фундаментальных исследований №22) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 11-08-01297).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов С.М. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 6. С. 129.
2. Быковский Ф.А., Митрофанов В.В. // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16. № 5. С. 107.
3. Басевич В.Я., Козарко С.М., Тюрин А.Н. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 1. С. 113.
4. Фролов С.М., Аксенов В.С., Иванов В.С. и др. // Горение и взрыв. 2011. Вып. 4. С. 101.
5. Burner design parameter for flue gas NO_x control. Tulsa, OK: Bull. Jhon Zink Co., 1993.