

## ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА В ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЕ

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

ИХФ РАН  
г. Москва, Россия

При разработке новых энергосберегающих технологий на основе импульсно-детонационного горения или горения во вращающейся детонационной волне [1] 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 Н-С-N-O, описывающих образование «быстрого» и «термического» оксидов азота NO [2], и блоком реакций образования N<sub>2</sub>O. Образование NO<sub>2</sub> не рассматривалось.

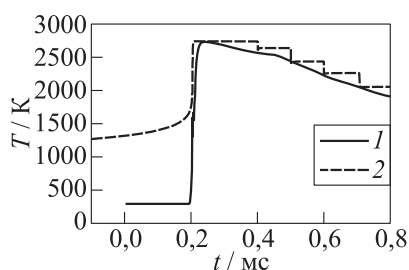
Для определения условий образования оксидов азота в детонационной волне использовали кинетическую программу, предусматри-

вающую 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 малые времена и конечную ширину зоны реакции за фронтом волны.

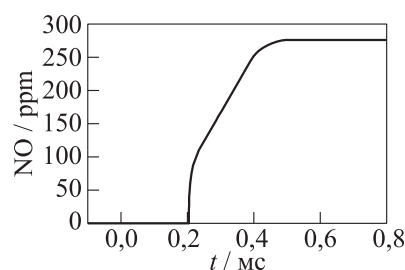
Для проведения кинетических расчетов профили давления  $P(t)$  и температуры  $T(t)$  аппроксимировали кусочно-ступенчатыми функциями (рис. 1).

В кинетической программе поэтапно задавали ступенчатое давление  $P_1, P_2, \dots, P_i$  (где  $i$  — число шагов). Начальную температуру реакции  $T_{01}$  на первом шаге подбирали такой, чтобы после воспламенения смеси ее значение соответствовало температуре в детонационной волне (см. рис. 1). На каждом последующем отрезке текущую начальную температуру  $T_{0i}$  задавали постоянной, т. е. соответствующей полученной в газодинамическом расчете  $T(t)$ .

Пример профиля температуры в детонационной волне, показанный на рис. 1, соответствует детонации в стехиометрической метановоздушной смеси с начальными параметрами: давление  $P_0 = 0,1$  МПа, температура  $T_0 = 293$  К. Число отрезков в этом примере специально выбрано небольшим, чтобы проиллюстрировать процедуру расчета. При проведении расчетов профили давления и



**Рис. 1** Профиль температуры в детонационной волне по газодинамическому расчету (1) и принятый для расчета образования оксидов азота по кинетической программе (2)



**Рис. 2** Расчет образования NO по кинетической программе с применением ДКМ

температуры в газодинамической и кинетической программах были практически идентичными.

На рис. 2 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 СН и  $\text{CH}_2$  с молекулярным азотом воздуха. Отметим, что экспериментально «быстрый» оксид азота наблюдался только в ламинарных пламенах, и модели его образования разрабатывались тоже только применительно к таким пламенам, а не к детонационным волнам. На рис. 2 при  $t > 0,5$  мс (через  $\approx 0,3$  мс после прихода волны детонации) рост концентрации NO прекращается на уровне 276 ppm. На этих временах концентрация  $\text{N}_2\text{O}$  в продуктах детонации стехиометрической смеси была пренебрежимо мала.

Для проверки расчетов нами были проведены измерения выхода NOx на экспериментальном образце импульсно-детонационного горелочного устройства (ИДГУ), работающем на природном газе с содержанием метана 98,9%. Описание ИДГУ и его работы приведено в [3]. 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  $\sim 2000$  мм от открытого выходного сечения трубы, так что в конце трубы, где отбирались пробы, сгорание смеси происходило в детонационном режиме. Забор проб продуктов детонации производился при помощи зонда с обратным клапаном и флейтой для рассеивания их направленного движения. 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  $[\text{NOx}] = 210$  ppm, в том числе  $[\text{NO}] = 203$  ppm.

Расчетное значение выхода NO (276 ppm) удовлетворительно согласуется с измеренным (203 ppm), особенно если учесть, что в

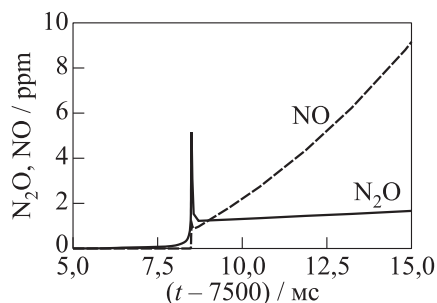
эксперименте наблюдался околопредельный (спиновый) режим детонации с дефицитом средней скорости 100–200 м/с по отношению к термодинамическому значению для стехиометрической метановоздушной смеси ( $\approx 1800$  м/с).

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 значительный предварительный подогрев воздуха, поступающего в камеру сгорания. Выход NOx в таких горелках достигает 500–700 ppm [4]. Даже применение самых современных схем многостадийного горения в таких горелках позволяет снизить выход NOx 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 значительно ниже, чем в существующих мощных горелках-аналогах.

При проведении кинетических расчетов образования оксидов азота в детонационной волне нами обнаружена интересная особенность, касающаяся соотношения разных оксидов в продуктах детонации. В детальный кинетический механизм были включены известные реакции образования и расходования N<sub>2</sub>O (7 прямых и соответственно столько же обратных процессов). Расчеты по кинетической программе показали, что при самовоспламенении бедной метановоздушной смеси с коэффициентом избытка окислителя  $\alpha = 2$  существуют условия, когда  $[N_2O] > [NO]$ . Такие условия достигаются на очень малых временах (порядка 0,1 мс). На рис. 3 показан пример такой ситуации.

Видно, что в течение короткого времени ( $\sim 0,2$  мс) концентрация  $[N_2O]$  существенно 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 в продуктах детонации будет N<sub>2</sub>O. Например, в кольцевой камере ДГУ высотой 0,2 м с вращающейся детонационной волной осевая скорость истечения продуктов детонации  $\sim 1000$  м/с, и характерное время процесса составит  $\sim 0,2$  мс.



**Рис. 3** 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

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 Министерства 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 полуограниченных объемах для применения в импульсно-детонационных энергетических установках»), а также при поддержке Президиума РАН (Программа фундаментальных исследований № 22).

## Литература

1. Импульсные детонационные двигатели / Под ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2006.

2. Басевич В. Я., Когарко С. М., Тюрин А. Н. Механизм горения метил-амина в атомарном кислородном пламени // Хим. физика, 1983. Т. 2. № 1. С. 113.
3. Фролов С. М., Аксенов В. С., Иванов В. С., Медведев С. Н., Скрипник А. А., Сметанюк В. А., Авдеев К. А., Фролов Ф. С. Экспериментальный образец импульсно-детонационного горелочного устройства на природном газе // Горение и взрыв. Вып. 4 / Под ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2011. С. 101–107.
4. Burner design parameter for flue gas NO<sub>x</sub> control. 1993. Bull. Jhon Zink Co. Tulsa, OK.