

ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ ГОРЕНИИ ОДНОРОДНОЙ МЕТАНОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

Д. В. Волков, С. А. Зайцев, В. Ф. Гольцев

Научно-исследовательский центр ЭКОЛЭН, 111250 Москва

На примере модельной задачи о распространении нормального фронта пламени в метановоздушной смеси оценена роль различных механизмов образования NO_x при вариации давления, температуры и состава смеси. Показано, что при горении околостехиометрических смесей ведущую роль играет термический механизм, в бедных смесях — N_2O -механизм, а в богатых — «быстрый». Представлено сравнение с результатами расчетов прямой кинетической задачи, и показано, что эта более простая модель позволяет удовлетворительно описывать образование NO_x в бедных и околостехиометрических пламенах.

ВВЕДЕНИЕ

Снижение эмиссии оксидов азота NO_x является наиболее сложной задачей, связанной с совершенствованием экологических характеристик камер сгорания энергетических установок. При сжигании традиционных газообразных топлив оксиды NO_x образуются, в основном, за счет окисления азота воздуха в наиболее высокотемпературных областях камер сгорания. При этом выделяют три основных механизма (см., например, [1, 2]):

(i) термический (механизм Зельдовича) — непосредственное окисление азота кислородом в высокотемпературных зонах;

(ii) «быстрый» («prompt NO ») — через реакции N_2 с углеводородными радикалами;

(iii) N_2O -механизм — через реакции с образованием N_2O как промежуточного вещества.

В традиционных камерах сгорания с раздельной подачей топлива и воздуха основные химические процессы происходят в областях с околостехиометрическим составом (диффузионный режим горения). При этом большая часть NO образуется по термическому механизму (i). Существующие теоретические модели [3] и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что снизить до приемлемого уровня эмиссию NO_x для камер такого типа чрезвычайно сложно.

В последние годы появились камеры сгорания с предварительным смешением горючего с окислителем, в которых преобладает режим горения гомогенной смеси. Резкое снижение эмиссии NO_x (2–4-кратное для уже существующих

промышленных образцов по сравнению с «диффузионными камерами») достигается за счет изменения состава смеси и снижения температуры в зонах реакций. Поиск путей дальнейшего совершенствования камер сгорания с предварительным смешением продолжается. Поэтому значительный интерес представляет моделирование деталей физико-химических процессов, приводящих к образованию NO_x в перемешанных пламенах. Дело в том, что снижение температуры перемешанной смеси и изменение ее состава в зонах реакции при горении приводят к уменьшению роли термического механизма образования NO_x . Поэтому в отличие от традиционных камер сгорания эмиссионные характеристики (и пределы их улучшения) камер сгорания с предварительным смешением могут в значительной степени определяться механизмами (ii), (iii).

Цель настоящей работы состояла в оценке возможного вклада различных механизмов в образование NO_x в условиях, типичных для энергетических установок различных типов (камеры сгорания газотурбинной установки (ГТУ) и т. д.), работающих на предварительно перемешанной смеси природного газа (метан) с воздухом. В качестве модельной задачи для получения этих оценок рассмотрена известная постановка о распространении нормального фронта пламени.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Основные особенности постановки задачи о стационарном распространении ламинарного

пламени изложены в [4]. Показано, что стационарное изобарическое одномерное течение горючей смеси описывается следующей системой уравнений:

$$\rho u \frac{dc}{dx} + \frac{dJ}{dx} - W = 0, \quad (1)$$

где x — координата по нормали к фронту пламени; ρ — плотность; u — скорость ($\rho u = \text{const}$); $c = \{h, c_1, \dots, c_K\}^T$, K — число компонентов; h — энтальпия смеси; c_k — массовая доля k -го компонента ($k = 1, \dots, K$); $W = \{0, W_1, \dots, W_K\}^T$; W_k — скорость образования/расхода k -го компонента; $J = \{q, J_1, \dots, J_K\}^T$; q — тепловой поток, J_k — диффузионный поток k -го компонента. Радиационный перенос тепла в (1) не учитывался.

Термическое и калорическое уравнения состояния имели вид

$$\rho = \frac{p\mu}{RT}, \quad h = \sum_{k=1}^K c_k h_k(T),$$

где p — давление (заданное); μ — молекулярная масса смеси; T — температура; R — универсальная газовая постоянная; $h_k(T) = h_k^0 + \int_{T_0}^T c_{p,k}(T) dT$ — удельные энтальпии компонен-

тов с учетом энтальпий образования h_k^0 ; $c_{p,k}$ — удельные теплоемкости компонентов при постоянном давлении.

Удельные энтальпии компонентов аппроксимировали полиномами седьмой степени по температуре, коэффициенты которых взяты из [5].

Кинетику окисления метана и образования оксидов азота аппроксимировали схемой Миллера — Боумана [1]. Суммарная кинетическая схема включала в себя 235 элементарных реакций между 51 компонентом. Константы скоростей обратных реакций находили через константы скоростей прямых реакций и константы равновесия, которые, в свою очередь, рассчитывали с использованием аппроксимаций энтальпии и энтропии из [5].

Поскольку задачу решали численно, граничные условия задавали на конечном расстоянии от зоны реакции в некоторых достаточно удаленных точках. На входной (левой) границе задавали состав c_k^0 и температуру T^0 исходной смеси (индекс сверху ноль обозначает параметры исходной смеси). Чтобы уменьшить влияние конечной длины расчетной области, на вы-

ходной (правой) границе задавали асимптотические условия вида $d^2T/dx^2 = 0$, $d^2c_k/dx^2 = 0$.

Скорость распространения фронта пламени относительно холодной смеси определяли, задавая на левой границе дополнительное условие (любое из равносильных): $dT/dx = 0$ или $dc_k/dx = 0$, где в качестве c_k может быть взята концентрация любого из реагирующих компонентов.

В модели переноса термодиффузия и диффузионный термоэффект не учитывались. Диффузионные потоки компонентов в (1) определяли из соотношений Стефана — Максвелла [6], записанных в виде, предложенном в [7]. Тепловой поток q , входящий в систему (1), рассчитывали по формуле

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} + \sum_{k=1}^K h_k J_k,$$

а коэффициент теплопроводности смеси λ — по приближенной формуле Мэйсона и Саксены [8]. Учет внутренних степеней свободы для многоатомных компонентов проводили с помощью поправки Эйкена [6]. Коэффициенты бинарной диффузии и теплопроводности отдельных компонентов рассчитывали по формулам молекулярно-кинетической теории газов [6] в предположении, что взаимодействие молекул описывается потенциалом Леннарда — Джонса. Используемые интегралы столкновений аппроксимировали формулами Н. А. Анфимова как функции приведенной температуры: $T_{ik}^* = T/\theta_{ik}$, где θ_{ik} — характеристическая температура (см. [9]). Значения параметров потенциала Леннарда — Джонса для молекул одного сорта θ_{kk} и σ_{kk} (диаметр столкновений) брали из [10], а для молекул разных сортов определяли по приближенным формулам [6]:

$$\sigma_{ik} = (\sigma_{ii} + \sigma_{kk})/2, \quad \theta_{ik} = \sqrt{\theta_{ii}\theta_{kk}}.$$

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ПРОЦЕДУРА

Систему уравнений (1) решали численно методом установления. Концентрацию одного из компонентов (молекулярного азота) определяли на каждой итерации из условия нормировки. Переход с известного слоя по релаксационной переменной τ^n на новый слой τ^{n+1} выполнялся по неявной разностной схеме:

$$\left\{ \rho^n + \Delta\tau \left[(\rho u)^n I \frac{d}{dx} - \frac{d}{dx} \Gamma^n \frac{d}{dx} \right] - \left(\frac{\partial W}{\partial c} \right)^n \right\} \Delta c = \\ = \Delta\tau \left[W^n - (\rho u)^n \frac{dc^n}{dx} - \frac{dJ^n}{dx} \right], \quad (2)$$

где $\Delta c = c^{n+1} - c^n$, $\Delta \tau = \tau^{n+1} - \tau^n$; I — единичная матрица; D — диагональная матрица с элементами $D_{00} = \lambda/c_p$, $D_{kk} = \rho D_k$, $k = 1, \dots, K$. Здесь использован прием, предложенный в [11]: расчет эффективных коэффициентов диффузии компонентов D_k в неявной части (2) проводили по приближенным формулам Уилки [12]. Следует подчеркнуть, что такая аппроксимация неявной части не влияет на точность стационарного решения, так как в правую часть схемы (2), определяющую установившееся решение, входят диффузионные потоки, рассчитанные по соотношениям Стефана — Максвелла.

Для аппроксимации конвективных членов в левой части уравнений (2) использовали схему первого порядка с разностями против потока, а для аппроксимации конвективных членов в правой части (2) — лимитированную схему третьего порядка [13]. Диффузионные члены в (2), а также производные, входящие в выражение для теплового потока и соотношения Стефана — Максвелла аппроксимировали центрально-разностной схемой второго порядка.

Для линеаризации теплового потока и химических источников производную от температуры выражали через производные от энтальпии и концентраций компонентов:

$$dI' = \frac{dh}{c_p} - \sum_{k=1}^K \frac{h_k}{c_p} dc_k. \quad (3)$$

Химические источниковые члены W_k линеаризовали по концентрациям компонентов и энтальпии, при этом элементы матрицы Якоби $(\frac{\partial W_k}{\partial c_j})$ вычисляли аналитически с учетом соотношений (3). Такая форма линеаризации источниковых членов при совместном решении системы уравнений (2) обеспечивала достаточно высокие устойчивость и скорость сходимости численной процедуры.

Для соблюдения условия консервативности вычислительной процедуры основные параметры течения (h , T , c_k , ρ) определяли в узлах разностной сетки, а коэффициенты переноса, тепловой и диффузионные потоки — в серединах интервалов $[x_i, x_{i+1}]$.

Результирующая матрица конечно-разностной системы (2) имела блочно-трехдиагональную форму и обращалась (на каждом слое по релаксационной переменной τ) методом матричной прогонки.

Расчеты проводили с использованием составной адаптивной сетки по пространствен-

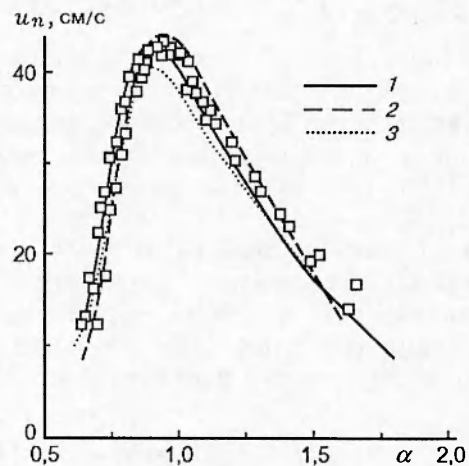


Рис. 1. Скорость распространения нормального фронта пламени в метановоздушных смесях с различными коэффициентами избытка воздуха при $p = 0,1$ МПа, $T^0 = 300$ К:

точки — экспериментальные данные различных авторов, собранные в [15]; 1 — данный расчет; 2 — расчет [15]; 3 — расчет [14]

ной переменной. Сетка состояла из участка с равномерным разбиением в зоне химических реакций и экспоненциальных участков в направлении исходной смеси и продуктов сгорания.

ТОЧНОСТЬ РАСЧЕТОВ

Для контроля влияния сеточного разбиения были проведены расчеты распространения пламени по стехиометрической метановоздушной смеси при $p = 0,1$ МПа и $T^0 = 300$ К с использованием трех сеток (45, 90 и 180 узлов). Проведенная экстраполяция на нулевой сеточный шаг показала, что для сетки, состоящей из 180 узлов, точность предсказания всех концентраций (включая радикалы) в экстремумах не хуже 1%. Эту сетку и применяли в основной серии расчетов.

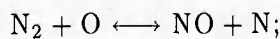
Для оценки применимости используемых моделей также было проведено сравнение рассчитанной скорости распространения нормального фронта пламени (u_n) с некоторыми известными экспериментальными данными и результатами расчетов [14, 15] (рис. 1). Видно, что результаты расчетов лежат в пределах разброса экспериментальных данных и их точность не хуже известных результатов моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

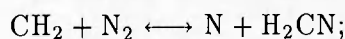
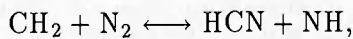
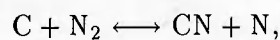
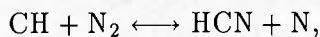
В табл. 1 представлена сводка базовых режимов, для которых была проведена основная серия расчетов. Они приближенно соответствовали характерному уровню параметров в топках ТЭЦ (А1) и в камерах сгорания ГТУ (Б1, Б2).

Вклад механизмов (i)–(iii) в образование NO на различных режимах определяли по их доле в процессе расходования молекул N₂:

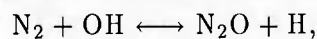
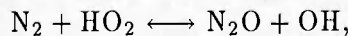
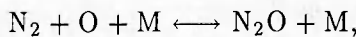
1) термический механизм (механизм Зельдовича) — по скорости расходования N₂ в реакции



2) «быстрый» механизм — по скорости расходования N₂ в реакциях



3) N₂O-механизм — по скорости расходования N₂ в реакциях



Скорости указанных реакций интегрировали для получения полного количества N₂, прореагировавшего по определенному механизму к данному моменту времени. Конечно, скорость расхода N₂ не всегда совпадает со скоростью образования NO, поскольку оно может происходить через образование промежуточных веществ. Тем не менее разрушение молекулярного азота является медленной стадией, и поэтому его баланс оказывается хорошим средством для оценки вклада различных механизмов [2].

Таблица 1

Расчетные случаи

Вариант расчета	p , МПа	T^0 , К	α
А1	0,1	300	1,0
А2	1,0	600	1,0
Б1	1,0	600	1,8
Б2	1,0	600	0,65

Результаты расчетов представлены в той же форме, что в работе [2], т. е. в виде зависимостей от времени пребывания:

$$t = \int_{x_0}^x \frac{dx'}{u(x')},$$

где $u(x)$ — скорость реагирующей смеси, а за начало отсчета выбрана точка (x_0), в которой температура смеси достигала 1000 К.

Некоторые количественные результаты расчетов представлены в табл. 2.

Рис. 2,а (см. также табл. 2) иллюстрирует баланс расходования молекулярного азота для случая А1 ($p = 0,1$ МПа, $T^0 = 300$ К, коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1$). Видно, что в этих условиях определяющую роль играет термический механизм. «Быстрый» механизм играет заметную роль только внутри основной зоны реакций ($t < 1$ мс). Вклад N₂O-механизма медленно растет со временем при одновременном уменьшении вклада «быстрого» механизма (количество азота, израсходованного по «быстрому» механизму, практически не изменяется после $t = 1$ мс). Полученные результаты хорошо согласуются с результатами расчета [2]. Небольшие ($\approx 5\%$) различия в значениях концентрации NO объясняются некоторым отличием составных частей математических моделей.

Определяющая роль термического механизма при горении оклостехиометрических смесей сохраняется и при повышенных давлениях (случай А2). Оценки роли механизмов в этом случае практически совпадают со случаем А1 (см. табл. 2).

Особый интерес представляет процесс образования NO_x в бедных смесях при повышенных значениях p и T^0 , поскольку именно такие условия реализуются в перспективных ГТУ. При обеднении смеси снижается температура пламени, а с ней и роль термического механизма. Роль различных механизмов для случая Б1 ($p = 1,0$ МПа, $T^0 = 600$ К, $\alpha = 1,8$) показана на рис. 2,б (см. также табл. 2). Видно, что здесь картина совершенно иная, чем в случае А1. Основной вклад вносит N₂O-механизм, что согласуется с результатами [16], причем на начальном этапе этот механизм обеспечивает реагирование большого количества азота, а затем он же приводит к восстановлению более чем половины этого азота. К моменту времени $t = 2$ мс скорость расходования молекулярного азота по N₂O-механизму приближается к нулю.

Таблица 2

Результаты расчетов. Вклад различных механизмов в разрушение N_2 и концентрации основных N-содержащих веществ к моменту времени $t = 5$ мс

Вариант расчета	Баланс разрушения N_2 , %			Концентрация N-содержащих веществ, ppm			
	термический	«быстрый»	N_2O -механизм	NO	N_2O	NH_3	HCN
A1	84	4	12	83	—	—	—
A2	88	≈ 1	11	830	—	—	—
Б1	18	3	79	5,3	0,5	—	—
Б2	≈ 1	86	13	4,3	—	4,6	4,6

Примечание. Для случая A2 результаты приведены для времени пребывания $t = 2$ мс.

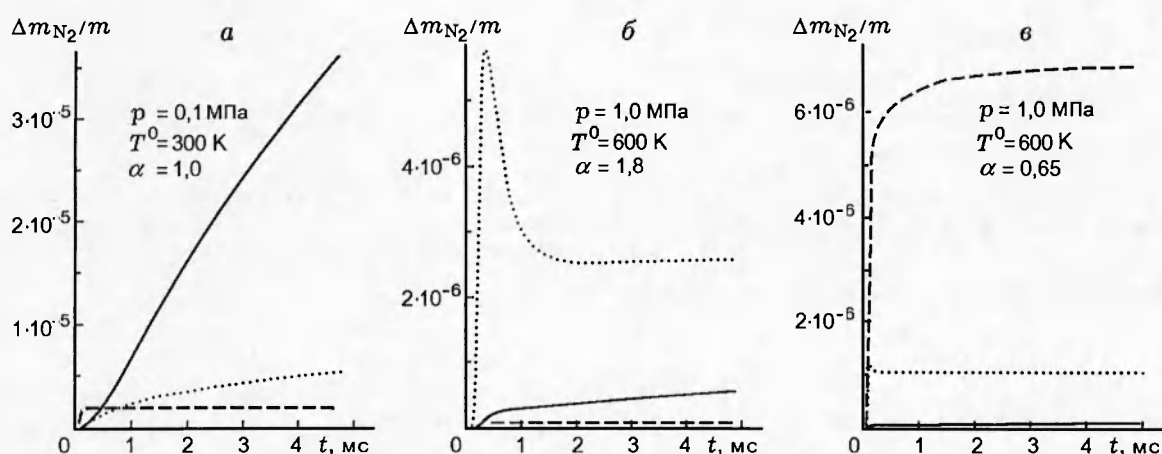


Рис. 2. Баланс расходования молекулярного азота:

m — масса смеси, Δm_{N_2} — убыль массы N_2 ; сплошные линии — термический механизм, штриховые — «быстрый», пунктирные — N_2O -механизм

Такое изменение баланса молекулярного азота связано с тем, что не все продукты разрушения азота по N_2O -механизму доокисляются до NO. Часть этих веществ через некоторое время вновь образует молекулярный азот, а заметная часть N_2O сохраняется в продуктах сгорания в виде устойчивого соединения вплоть до достижения равновесного состояния.

Для богатых смесей роль термического механизма уменьшается, а определяющим становится «быстрый» механизм (случай Б2, рис.2,в, табл. 2). В целом, расчеты показали, что термический механизм можно не учитывать при $\alpha < 0,7$. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что для правильного количественного описания образования NO в богатых смесях нельзя пренебрегать N_2O -механизмом (см. рис. 2,в). При этом важно и то, что при горении богатых смесей существенную роль играют процессы раскисления NO, а

в продуктах сгорания содержится заметное количество NH_3 и HCN. В наших расчетах при $\alpha < 0,7$ концентрации NH_3 и HCN в продуктах сгорания были сопоставимы с концентрацией NO.

Результаты параметрических расчетов распределения молярной доли NO в нормальном фронте пламени при различных значениях α представлены на рис. 3 для режима $p = 1,0$ МПа, $T^0 = 600$ К. Видно, что они хорошо согласуются с выводами, полученными на основе рассмотрения баланса расходования молекулярного азота.

Проведенные расчеты показали, что изменение концентрации NO при изменении давления имеет достаточно сложный (подчас даже немонотонный) характер, особенно в областях (по α), где вклады всех трех механизмов в расходование N_2 сопоставимы между собой, поскольку их зависимость от давления раз-

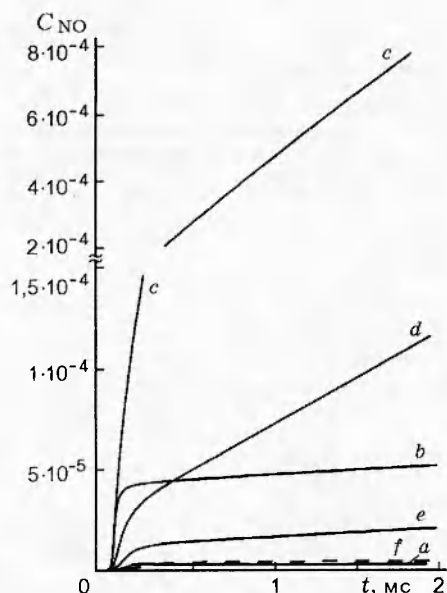


Рис. 3. Влияние коэффициента избытка воздуха в смеси на концентрацию NO в ламинарном пламени:

$p = 1,0$ МПа, $T^0 = 600$ К; $\alpha = 0,65$ (a), $0,8$ (b), $1,0$ (c), $1,3$ (d), $1,5$ (e), $1,8$ (f)

лична. По мнению авторов, это обстоятельство должно сильно сужать диапазон применимости и ограничивать универсальность различных полуэмпирических соотношений, которые часто используются в инженерной практике для оценки индекса эмиссии оксидов азота в зависимости от режимных параметров горелочного устройства (давления, коэффициента избытка воздуха, времени пребывания и т. д.).

Для оценки эмиссионных характеристик камер сгорания часто используют результаты расчетов эволюции реагирующей смеси, полученные из решения прямой кинетической задачи:

$$\rho \frac{dc}{dt} - \mathbf{W} = 0.$$

При этом эффектами молекулярного переноса пренебрегают, а инициирование интенсивной волны химических реакций достигается за счет подведения к системе импульса тепла довольно большой мощности (см., например, [17]). Было интересно сравнить предсказания такой модели с расчетами образования NO_x в ламинарном фронте пламени. Выбрано три режима: $\alpha = 0,65$ (преобладает «быстрый» механизм), $\alpha = 1,0$ (преобладает термический механизм) и $\alpha = 1,8$ (преобладает N_2O -механизм) при

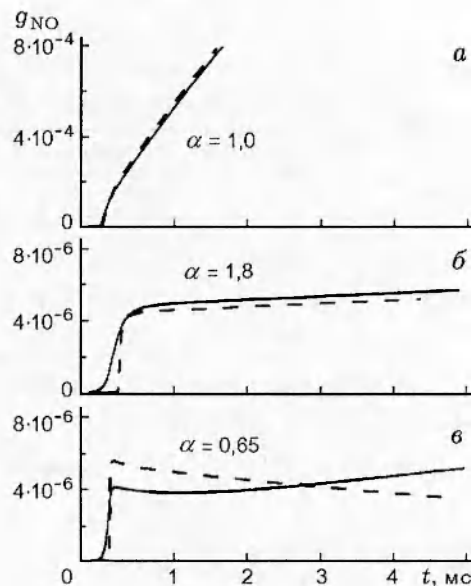


Рис. 4. Сравнение результатов расчетов массовой доли NO методом ламинарного факела (сплошные линии) и прямым кинетическим методом (штриховые линии)

$p = 1,0$ МПа, $T^0 = 600$ К. Результаты сравнительных расчетов представлены на рис. 4. Видно, что применение нового метода не приводит к каким-либо значительным погрешностям, когда генерация оксидов азота происходит в основном в послепламенной зоне по термическому механизму (случай $\alpha = 1$). Различие в предсказаниях увеличивается в том случае, когда роль «фронтных» NO возрастает (случай $\alpha = 1,8$). Однако в целом прямой кинетический расчет удовлетворительно описывает генерацию NO по N_2O -механизму в послепламенной зоне при горении бедной смеси, и различие с результатами расчета по модели ламинарного факела невелико. Заметные различия в предсказаниях получены для случая горения богатой смеси ($\alpha = 0,65$). Дело в том, что в этих условиях генерация оксидов азота определяется «быстрым» механизмом, когда разрушение молекулярного азота происходит через реакции (ii) с участием углеводородных радикалов (CH , CH_2). Анализ показал, что часто используемая в прямом кинетическом режиме процедура инициирования волны химических реакций за счет подведения импульса тепла к системе значительно влияет на пиковые значения и распределение концентраций углеводородных радикалов в зоне реакций. Полученные

в этих расчетах пиковые значения концентраций CN и CN_2 почти на порядок отличаются от результатов расчетов по модели ламинарного пламени. Поэтому разные значения предсказываемых концентраций NO при горении богатой смеси демонстрируют принципиальное различие рассматриваемых моделей при анализе процессов внутри фронта пламени.

Авторы признательны М. Х. Стрельцу, М. Л. Шуру и Ю. Е. Егорову (ГИПХ, Санкт-Петербург), в тесном сотрудничестве с которыми была создана первая версия программы расчета стационарного распространения ламинарного пламени. Мы также признательны А. П. Тишину (ЦНИИМаш, Москва), который в значительной степени инициировал проведение данной работы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-01-00153, 98-01-00785).

ЛИТЕРАТУРА

1. Miller J. A., Bowman C. T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // *Progr. Energy Combust. Sci.* 1989. V. 15. P. 287.
2. Drake M. C., Blint R. J. Calculation of NO_x formation pathways in propagating laminar, high pressure premixed CH_4/air flames // *Combust. Sci. Technol.* 1991. V. 75. P. 261-285.
3. Buriko Yu. Ya., Gorbalko A. A., Tche-pin S. A., et al. NO predictions for aerocom-bustors and gas turbine engines based on flamelet model for turbulent diffusion combustion // 1995 Yokohama Intern. Gas Turbine Congress, Japan. 1995. V. II. P. 291.
4. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
5. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегалин, В. П. Тишин, В. А. Худяков / Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1971. Т. 1.
6. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
7. Лапин Ю. В., Стрелец М. Х. Внутренние течения газовых смесей. М.: Наука, 1989.
8. Mason E. A., Saxena S. C. Approximate formula for the thermal conductivity of gas mixtures // *Phys. Fluids.* 1958. V. 1, N 5. P. 361-369.
9. Гинзбург И. П. Трение и теплопередача при движении смесей газов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975.
10. Svehla R. A. Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperature // *Techn. Report R-132. NASA, Washington, D.C., 1962.*
11. Strlets M. Kh. and Shur M. L. Efficient numerical algorithm for diffusive processes treating in simulation of reactive gas mixture flow // *Numerical Methods in Thermal Problems / R. W. Lewis, J. H. Chin, G. M. Homsy (Eds). Pineridge Press, 1991. V. VII. Pt 2. P. 858.*
12. Wilke C. R. Diffusional properties of multicomponent gases // *Chem. Eng. Progr.* 1950. V. 46. P. 95.
13. Chakravarthy S. R. A new class of high accuracy TVD schemes for hyperbolic conservation laws // *AIAA Paper 85-0363. 1985.*
14. Tsatsaronis G. Prediction of propagating laminar flames in methane, oxygen, nitrogen mixtures // *Combust. Flame.* 1978. V. 33. P. 217.
15. Warnatz J. The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames / *Eighteenth Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1981. P. 369.*
16. Polifke W. Fundamental and practical limitations of NO_x reduction in lean-premixed combustion // *Invited lecture given at Euroconference «Premixed Turbulent Combustion: Introduction to the State of the Art.» Aachen, June 8-9, 1995.*
17. Buriko Yu. et al. Investigation of characteristics of the new version of the low-emission rich-lean combustor // *10th ONR Propulsion Meeting. Monterey: Naval Postgraduate School, 1997. P. 166-170.*

Поступила в редакцию 10/III 1998 г.