

ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИДА АЗОТА (NO) ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ ПО ГОМОГЕННОЙ МЕТАНОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

М. В. Бочков, Л. А. Ловачев*, С. Н. Хвисевич, Б. Н. Четверушкин

Институт математического моделирования РАН, 125047 Москва

* Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 117977 Москва

Проведено численное исследование процесса образования оксида азота при горении метановоздушных смесей различного состава. В системе уравнений учитываются 196 прямых и обратных элементарных химических реакций для 32 веществ. Описывается методика единообразного численного расчета указанного процесса на фронте пламени и на больших расстояниях от него.

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды азота, обозначаемые общей формулой NO_x , относятся к наиболее вредным примесям, поступающим в атмосферу при сжигании топлива в топках котлов и печей, двигателях внутреннего сгорания, газотурбинных установках и т. д. Вред от оксидов азота тройной: они токсичны, являются главным источником кислотных дождей и существенно способствуют истончению озонового слоя атмосферы. В последнее время в исследованиях, связанных с проблемой понижения эмиссии оксидов азота при горении, возрастает значение математического моделирования [1].

В [2, 3] численно изучалась химическая кинетика образования NO_x при горении метана в воздухе в изотермической пространственно-однородной модели (там же приведены исторический и библиографический обзоры). При этом решалась система из 32 обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), описывающая кинетическую схему из 196 прямых и обратных элементарных химических реакций. В [4] решалась более полная система уравнений, которая кроме нелинейных неоднородных членов, описывающих (через коэффициенты скоростей реакций) химические процессы, включала также и дифференциальные операторы диффузии для всех 32 учитываемых веществ. В настоящей работе численно решается еще более полная система уравнений, которая кроме подробной кинетики и молекулярной диффузии учитывает также процессы конвективного массопереноса.

В настоящей работе исследуется, где и как (в каких цепочках химических реакций) происходит образование оксида азота NO при рас-

пространении ламинарного пламени по холодной гомогенной метановоздушной смеси. Априори можно предположить существование двух различных случаев:

— основная доля NO образуется непосредственно во время горения, т. е. на фронте распространения пламени,

— на фронте распространения пламени образуется лишь незначительное количество NO, а основная доля NO образуется уже после прохождения волны горения, вдали от фронта, за счет остаточной высокой температуры.

Результаты данной работы показывают, что ответ на указанный вопрос существенно зависит от состава исходной смеси. Оказалось, что для бедных и богатых смесей образование оксидов азота происходит качественно по-разному.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается длинная тонкая труба, заполненная гомогенной (перемешанной до однородного состояния) метановоздушной смесью. В некоторой точке смесь зажигается (резко увеличивают температуру смеси), и это вызывает экзотермическую реакцию горения метана в воздухе. Выделившееся тепло «растекается» по трубе, инициируя реакцию горения в соседних точках среды. Пламя начинает распространяться в обе стороны от начальной точки (рис. 1). Через некоторое время процесс выходит на стационарный режим: волна горения (фронт пламени) движется по трубе с постоянной скоростью, полностью воспроизводя форму пространственного профиля температуры в различные моменты времени. Если давление в численных расчетах задавать строго постоян-

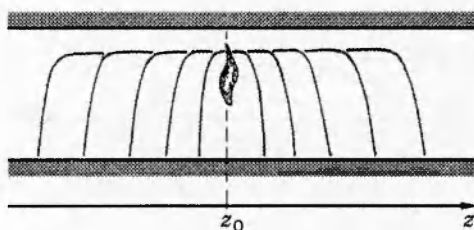


Рис. 1. Распространение волны горения по трубе в обе стороны от точки зажигания

ным, то образующееся пламя будет ламинарным (без детонации).

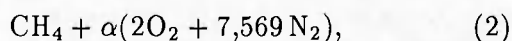
Из соображений симметрии задача может решаться на полуоси: будем рассматривать ту волну горения, которая распространяется слева направо. Для удобства численного решения перейдем в систему отсчета, движущуюся вместе с волной горения. Тогда исходная холодная метановоздушная смесь будет натекать справа налево на неподвижный фронт пламени.

Температурный скачок на фронте распространения ламинарного пламени в настоящей работе моделируется ступенчатой функцией:

$$T = \begin{cases} T_1, & -L_1 \leq z \leq 0, \\ 300 \text{ K}, & 0 < z \leq L_2, \end{cases} \quad (1)$$

где z — пространственная координата (ось z направлена вдоль трубы слева направо). В левой части трубы L_1 , где происходит горение, изучаются процессы образования NO_x . В правой части трубы L_2 горения не происходит: туда диффундируют продукты горения из области L_1 .

Температура за фронтом пламени T_1 и скорость движения волны горения u_* зависят от состава исходной смеси, которую задавали в виде



где коэффициент избытка воздуха α варьировался. В качестве T_1 использованы значения конечной (равновесной) температуры адиабатического выгорания смеси метана и воздуха (2) от начальной температуры 300 K при постоянном давлении 1 атм (расчетные данные). Скорость u_* определяли из экспериментальных данных [5, с. 326]. В табл. 1 приведены значения T_1 и u_* как функции от коэффициента избытка воздуха α .

Кинетическая схема разработана специально для анализа процессов образования ок-

Таблица 1

| α | u_* , см/с | T_1 , K | α | u_* , см/с | T_1 , K |
|----------|--------------|-----------|----------|--------------|-----------|
| 0,6 | 8 | 1782 | 1,2 | 34 | 2042 |
| 0,7 | 15 | 1954 | 1,3 | 28 | 1945 |
| 0,8 | 22 | 2092 | 1,4 | 23 | 1856 |
| 0,9 | 29 | 2198 | 1,5 | 19 | 1778 |
| 1,0 | 35 | 2222 | 1,6 | 16 | 1706 |

сидов азота NO_x в метановоздушных пламенах [2] и содержит 196 прямых и обратных элементарных химических реакций для 32 веществ. Среди них учитывались вещества исходной смеси (CH_4 , O_2 , N_2); продукты реакции горения (H_2O , CO_2 , CO , H_2); радикалы, играющие существенную роль в сложном процессе горения (H , O , OH , HO_2 , H_2O_2 , CH_3 , CHO , CH_2O , CH_3O); различные азотсодержащие вещества, которые могут образовываться на малых временах и/или при высоких температурах (N , NO , NO_2 , N_2O , HN , CN , HNO , HCN), и наиболее важные из веществ и радикалов, входящих в цепочки образования оксидов азота (CH , CH_2 , C_2H , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6).

Система уравнений имеет вид

$$\rho u \frac{dy_n}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\rho D \frac{dy_n}{dz} \right) + Q_n, \quad n = 1, \dots, 32, \quad (3)$$

$$Q_n = \sum_m Q_n^{(m)} = \mu_n \sum_m (-1)^{l_m} \times$$

$$\times \left[\alpha_{n,i}^+ \prod_i \left(\frac{\rho y}{\mu} \right)_i - \alpha_{n,j}^- \prod_j \left(\frac{\rho y}{\mu} \right)_j \right],$$

где y_n — массовая концентрация n -го вещества; μ_n — молярная масса n -го вещества; ρ и u — плотность и скорость газовой смеси; D — коэффициент диффузии; Q_n — приход — расход n -го вещества в химических реакциях (сумма по m берется по всем реакциям, в которых участвует n -е вещество; произведения по i и j в (3) составляются из концентраций веществ, которые участвуют в прямой и обратной реакциях соответственно; $l_m = 0$, если m -я прямая реакция приводит к образованию n -го вещества, $l_m = 1$, если m -я прямая реакция приводит к исчезновению n -го вещества); $Q_n^{(m)}$ — вклад m -й реакции в образование (исчезновение) n -го вещества; $\alpha_{n,i}^+$, $\alpha_{n,j}^-$ — коэффициенты скоростей m -х прямой и обратной реакций, вычисляемые по формулам вида $\alpha_{n,i}^+ = a_{1m} T^{a_{2m}} \cdot \exp(-a_{3m}/T)$, $\alpha_{n,j}^- = a_{4m} T^{a_{5m}} \cdot \exp(-a_{6m}/T)$, где a_{1m} , a_{2m} , a_{3m} , a_{4m} , a_{5m} , a_{6m} — константы, приведенные в [3].

Для перехода к молярным концентрациям x_n использовали формулу $x_n = \rho y_n RT / \mu_n p$.

Плотность ρ определяли из уравнения состояния:

$$p = \rho RT \sum_{n=1}^{32} \frac{y_n}{\mu_n}, \quad (4)$$

где p — давление, R — универсальная газовая постоянная. Считалось, что давление постоянно: $p = 1$ атм.

Скорость движения газовой смеси u находили по известной плотности из уравнения неразрывности

$$\frac{d(\rho u)}{dz} = 0. \quad (5)$$

Коэффициенты диффузии всех веществ полагали равными и вычисляли по формуле элементарной кинетической теории газов [6, с. 213]:

$$D = \frac{1}{3} \varphi v_e \lambda = \frac{2\varphi kT}{3\sigma \sqrt{\pi \rho p}},$$

где v_e — средняя скорость теплового движения; λ — длина свободного пробега молекул; φ — параметр, использовавшийся в некоторых вариантах для варьирования коэффициента диффузии (в обычных условиях $\varphi = 1$); k — постоянная Больцмана, σ — сечение упругих столкновений молекул. Считалось, что $\sigma = 5 \cdot 10^{-15}$ см².

При $z = L_2$ скорость движения и концентрации веществ исходной холодной невозмущенной метановоздушной смеси задавали следующими:

$$u = -u_*; \quad f = \mu_{CH_4} + \alpha(2\mu_{O_2} + 7,569\mu_{N_2}),$$

$$\mu_{CH_4} = \mu_{CH_4}/f, \quad \mu_{O_2} = 2\alpha \cdot \mu_{O_2}/f,$$

$$\mu_{N_2} = 7,569\alpha \cdot \mu_{N_2}/f, \quad \mu_{CH_4} = 18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\mu_{O_2} = 32 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad \mu_{N_2} = 28 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1};$$

концентрации остальных веществ на правой границе равны нулю.

Граничные условия при $z = -L_1$ задавали в виде $dy_n/dz = 0$ (всё уходит влево).

Значение L_2 подбирали в расчетах так, чтобы приведенное выше граничное условие хорошо выполнялось. Величина L_1 должна быть существенно больше ширины фронта пламени, это определяется целью данного исследования (найти соотношение долей образования NO на фронте и вдали от него). Для большинства расчетных вариантов $L_1 \sim 10$ м, $L_2 \sim 1$ мм.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ

Система уравнений (3)–(5) является жесткой системой ОДУ, для которой поставлена краевая задача с граничными условиями I рода на правом конце отрезка интегрирования и с граничными условиями II рода на левом конце. В настоящей работе система (3)–(5) решалась методом установления.

Запишем соответствующую системе уравнений (3) нестационарную систему уравнений

$$\rho \frac{\partial y_n}{\partial t} = -\rho u \frac{\partial y_n}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho D \frac{\partial y_n}{\partial z} \right) + Q_n, \quad (6)$$

$$n = 1, \dots, 32.$$

Если нестационарную систему уравнений (4)–(6) интегрировать по времени, то, начиная с некоторого момента, ее решение перестает изменяться и совпадает (при одинаковых граничных условиях) с решением стационарной системы уравнений (3)–(5). В качестве начальных данных для системы (4)–(6) задавали исходную невозмущенную холодную смесь (т. е. значения, совпадающие с граничными условиями на правом конце отрезка интегрирования). Из физических соображений предполагалось, что для систем (3)–(5) и (4)–(6) решение существует и единственно.

Обозначим дифференциальный пространственный оператор n -го уравнения системы (6) как

$$Ly_n = -\rho u \frac{\partial y_n}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho D \frac{\partial y_n}{\partial z} \right).$$

Чтобы избавиться от лишних индексов, введем векторы $y = \{y_n\}$, $Q = \{Q_n\}$. Тогда систему (6) можно записать в векторном виде:

$$\rho \frac{\partial y}{\partial t} = Ly + Q.$$

После введения пространственной сетки $\omega = \{z_i, i = -N_1, \dots, N_2; z_{-N_1} = -L_1, z_{N_2} = L_2; h_i = z_i - z_{i-1}\}$ дифференциальный оператор Ly аппроксимируем разностным оператором

$$\Lambda y_i = -(\rho u)_i \frac{y_{i+1} - y_i}{h_{i+1}} + \frac{1}{h_i} \left(g_i \frac{y_{i+1} - y_i}{h_{i+1}} - g_{i-1} \frac{y_i - y_{i-1}}{h_i} \right),$$

$$h_i = (h_{i+1} + h_i)/2, \quad g_i = ((\rho D)_{i+1} + (\rho D)_i)/2.$$

Замена Ly его конечно-разностной аппроксимацией приводит к непрерывной по времени полудискретной задаче:

$$\rho_i \frac{\partial y_i}{\partial t} = \Lambda y_i + Q_i, \quad (7)$$

$$i = -N_1 + 1, \dots, N_2 - 1,$$

где $\rho = \rho(y)$ задается уравнением (4), а скорость u вычисляется исходя из уравнения неразрывности:

$$u_{N_2} = -u_*, \quad (\rho u)_{i+1} - (\rho u)_i = 0, \quad (8)$$

$$i = -N_1, \dots, N_2 - 1.$$

Граничные условия аппроксимируются тривиальным образом.

Полученная система уравнений является жесткой системой ОДУ, для которой поставлена задача Коши. Для ее решения в настоящей работе использовался пакет программ LSODES [7], относящийся к семейству пакетов LSODE и предназначенный для решения жестких систем ОДУ, у которых матрица Якоби имеет произвольную разреженную структуру (т. е. много нулевых элементов). Численный алгоритм пакета LSODES базируется на классе линейных многоступенчатых методов вида предиктор — корректор с автоматическим выбором шага и порядка интегрирования. Он включает в себя, во-первых, методы типа метода Адамса с порядком, изменяющимся от 1 до 12, которые эффективны для решения нежестких систем, и, во-вторых, методы типа метода Гира, основанные на формулах дифференцирования назад с порядком, изменяющимся от 1 до 5, и предназначенные для решения жестких задач.

Поскольку исходная система уравнений (3)–(5) записана как стационарная, процесс интегрирования по времени нестационарной системы (4), (7), (8) фактически является итерационным методом решения стационарной системы уравнений (3)–(5) [8, с. 258]. При этом численные решения системы (4), (7), (8) в различные моменты времени играют роль последовательности итерационных решений системы (3)–(5), а шаг по времени играет роль итерационного параметра. С этой точки зрения применяемый в настоящей работе итерационный метод можно охарактеризовать как итерационный метод вида предиктор — корректор. Предиктор относится к семейству линейных многослойных, основан на жестко-устойчивых формулах дифференцирования назад (от двухслойных до шестислойных) и снабжен процедурой автоматического выбора слойности и итерационного параметра τ_j . Корректором (внутренний итерационный цикл) является стандартный итерационный метод Ньютона.

Критерием выхода на стационар служила

величина

$$W = \begin{cases} 0 & \text{при } v_{i,n} < 10^{-10}, \\ \max_{i,n} |y_{i,n}^{j+1} - y_{i,n}^j| / V_{i,n} & \text{при } V_{i,n} \geq 10^{-10}, \end{cases}$$

$$V_{i,n} = |y_{i,n}^{j+1}| + |y_{i,n}^j|, \quad i = -N_1, \dots, N_2,$$

$$n = 1, \dots, 32,$$

где $y_{i,n}^j, y_{i,n}^{j+1}$ — численные решения системы (4), (7), (8) в два последовательных момента времени. При выполнении условия $W < 10^{-3}$ вычисления прекращали и вектор $y_{i,n}^{j+1}$ принимали в качестве численного решения стационарной системы (3).

Первоначально была сделана попытка использовать пространственную сетку, экспоненциально сгущенную к фронту пламени с обеих сторон. Координаты пространственных точек при этом задавали по формулам

$$z_{-i} = -a \cdot q^i, \quad i = 1, \dots, N_1; \quad z_0 = 0;$$

$$z_i = a \cdot q^i, \quad i = 1, \dots, N_2. \quad (9)$$

Параметр a в (9) служит для того, чтобы менять величину самого мелкого шага (в центре) пространственной сетки, а подбирая параметр q при фиксированном a , можно добиться не слишком большого числа узлов сетки.

Однако расчеты показали, что в общем случае сетка (9) неудовлетворительна. В некоторых расчетных вариантах на левом конце отрезка интегрирования начинала развиваться «болтанка» (изменение графиков концентраций со временем было очень похоже на то, как колеблется незакрепленный конец струны), так что стационарное решение при численном интегрировании не получалось: наблюдались бесконечные колебания.

Получавшаяся ошибка связана с тем, что (3) являются уравнениями с малым параметром при старшей производной. Стандартная оценка членов уравнения по порядку величины

$$\rho u \frac{dy_n}{dz} \sim \frac{\rho u y_n}{h}, \quad \frac{d}{dz} \left(\rho \bar{D} \frac{dy_n}{dz} \right) \sim \frac{\rho D y_n}{h^2}$$

показывает, что при $h \gg D/u$ диффузионный перенос в (3) становится пренебрежимо малым по сравнению с конвективным переносом. В решавшейся задаче $D \approx 1 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $u \approx 100 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Отсюда получаем оценку критического значения шага пространственной сетки на левом конце отрезка интегрирования: $h_{кр} \sim 10^{-2} \text{ см}$. Если на левой границе $h \gg h_{кр}$, то после перехода от непрерывной задачи

к дискретной оказывается, что на самом деле вместо (3) численно решаются уравнения

$$\rho u \frac{dy_n}{dz} = \bar{Q}_n; \quad n = 1, \dots, 32,$$

для которых не требуется граничного условия на левом конце. Насильственное навязывание граничного условия приводит к появлению описанной ошибки.

Следует отметить, что необходимость уменьшения шага на левой границе связана не с точностью (погрешностью аппроксимации), а с устойчивостью разностной схемы, т. е. вызвана принципиально другой причиной по сравнению с необходимостью уменьшения шага на фронте пламени. Это, в частности, означает, что указанная проблема не могла бы быть решена путем применения обычной методики адаптивных сеток, сгущающей сетку только в области больших градиентов решения (стандартный адаптационный алгоритм оценивает тем или иным способом погрешность решения в каждой ячейке и затем перестраивает сетку, стремясь величину погрешности в ячейках сделать константой по пространству). Решение же описываемой задачи на левом конце отрезка интегрирования меняется очень слабо, а большинство концентраций строго постоянны. Непривычность ситуации в данном случае состоит уже в том, что условие устойчивости разностной схемы вообще как-то зависит от пространственного шага, а кроме того, это условие оказывается существенно более жестким, чем условие хорошей аппроксимации.

Исходя из вышеизложенного применявшаяся в данной работе пространственная сетка экспоненциально сгущалась не только с обеих сторон к фронту пламени, но и к левой границе отрезка интегрирования. Координаты пространственных точек задавали по формулам

$$z_{-N_1} = -L_1, \quad z_{-N_1+i} = -L_1 + b \cdot q^i, \\ i = 1, \dots, N_3 - 1;$$

$$z_{-i} = -a \cdot q^i, \quad i = 1, \dots, N_1 - N_3; \quad z_0 = 0;$$

$$z_i = a \cdot q^i, \quad i = 1, \dots, N_2 - 1; \quad z_{N_2} = L_2.$$

Максимальный и минимальный пространственные шаги различались на 6–7 порядков. Для контроля за погрешностью пространственной дискретизации применяли следующую процедуру: вариант рассчитывали на двух различных пространственных сетках, одна из которых была вдвое более подробной, и

эти два решения сравнивали в норме:

$$M = \begin{cases} 0 & \text{при } K_n < 10^{-9}, \\ \max_{i,n} |y_{i,n}^1 - y_{i,n}^2| / K_n & \text{при } K_n \geq 10^{-9}, \end{cases} \\ K_n = \max_i (|y_{i,n}^1| + |y_{i,n}^2|), \quad (10) \\ i = -N_1, \dots, N_2, \quad n = 1, \dots, 32,$$

где векторы y^1, y^2 — численные решения, полученные на двух различных сетках (сравнение двух решений проводится в узлах более грубой сетки, которые являются общими для обеих сеток). При $M < 0,1$ для каждой из концентраций y_n в той пространственной области, где y_n достигает своего максимума, значения, полученные на двух вложенных пространственных сетках, отличаются между собой не более чем на 20% при условии, что максимум y_n больше 10^{-9} . Таким образом, $K_n = 10^{-9}$ в (10) задает допустимую абсолютную погрешность, а величина M оценивает интегральную (абсолютная + относительная) погрешность, возникающую из-за перехода от непрерывной задачи к дискретной. При построении подобной нормы приходится учитывать, что в зависимости от i и n значения $y_{i,n}$ могут отличаться на много порядков, но из-за особенностей задачи многие малые концентрации должны рассчитываться точно.

Таблица 2

| α | $2M \cdot 100\%$ | |
|----------|------------------|-------------|
| | сетки 1 и 2 | сетки 2 и 3 |
| 0,6 | 11,4 | 6,0 |
| 1,0 | 11,0 | 5,6 |
| 1,6 | 12,2 | 7,0 |

Большая часть расчетов выполнена при $a = 10^{-5}$ см, $q = 1,44$ (сетка 1); вдвое более подробную сетку 2 задавали значениями $a = 10^{-5}$ см, $q = 1,2$. Для исследования сходимости разностной схемы применяли еще более подробную, учетверенную сетку 3: $a = 10^{-5}$ см, $q = \sqrt{1,2}$. В табл. 2 приведена величина $2M \times 100\%$ для сеток 1–3 при различных значениях коэффициента избытка воздуха. Число пространственных точек для сеток 1–3 составляло 130, 259 и 517 соответственно, расчет одного отлаженного варианта занимал 4,2, 16 и 71 ч процессорного времени рабочей станции BULL-DPX/20-455, которая по быстродействию примерно в 10 раз превосходит PC 486DX2/66.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Исходная система уравнений (3)–(5) записана относительно массовых концентраций веществ y_n . Но ниже на рисунках как более наглядные приведены молярные концентрации x_n , для которых использована единица измерения пропромилле.

Результаты настоящего исследования интересно сравнить с результатами [3], где не учитывалась диффузия. В [3] численно изучалась химическая кинетика образования NO при горении метановоздушной смеси в пространственно-однородной модели. При этом решалась система из 32 ОДУ, описывающая изменения концентраций во времени. Если в системе уравнений (3)–(5) задавать $D = 0$, полагая параметр $\varphi = 0$, то система окажется тождественной системе ОДУ, решавшейся в [3]. При этом для системы (3)–(5) следует ставить задачу Коши в области $[-L_1, 0]$ с начальными условиями в точке $z = 0$. Тогда переменная t из [3] и пространственная переменная настоящей работы z будут однозначно связаны соотношением $z = ut = -u_* t (T_1/300 \text{ K})$.

Как видно из рис. 2, учет диффузии приводит к очень заметным изменениям в образовании NO. Смысл этих изменений состоит в следующем. В процессе сложной реакции горения в качестве промежуточных продуктов на короткое время в больших количествах образуется много различных веществ и радикалов (СН, СН₂ и др.), которые одновременно участвуют и в элементарных реакциях, приводящих к образованию конечных продуктов реакции горения (СО₂, Н₂О, СО, Н₂), и в элементарных реакциях, приводящих к образованию NO. Качественно роль большинства короткоживущих промежуточных продуктов горения примерно одинакова, а количественно наибольший вклад в образование NO вносит радикал СН; поэтому на рис. 2 приведены только концентрации СН и NO.

В отсутствие диффузии концентрация СН имеет вид очень узкого и острого пика; с учетом диффузии пик становится ниже и шире, причем общее количество СН, присутствующего в системе (площадь под графиком), заметно возрастает. Это объясняется тем, что при горении одновременно интенсивно идут элементарные реакции, ведущие как к образованию, так и к исчезновению СН. Образование СН почти не зависит от отсутствия или наличия диффузии, исчезновение же СН во втором случае происходит слабее, поскольку количество вещества,

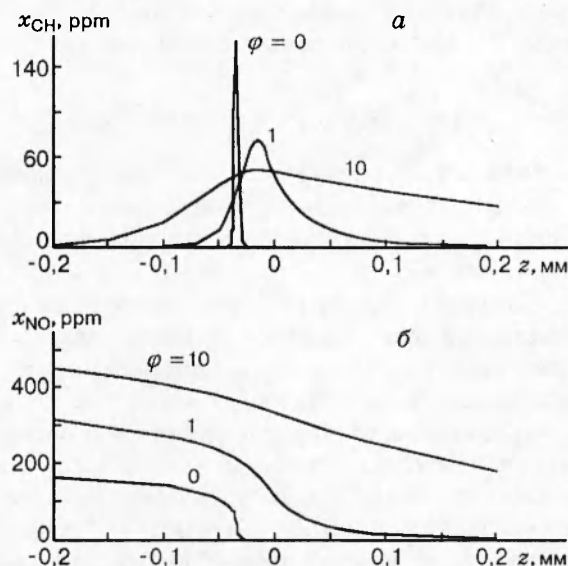


Рис. 2. Пространственные профили молярных концентраций СН (а), NO (б) вблизи фронта пламени для различных значений численного множителя φ , на который умножался коэффициент диффузии ($\alpha = 1$)

исчезающего в химической реакции, пропорционально концентрации этого вещества, а концентрация СН в максимуме пика (зона наиболее активного протекания реакций) из-за диффузии уменьшается. Таким образом, довольно большое количество СН, которое в отсутствие диффузии должно было бы исчезнуть в химических реакциях, при наличии диффузии просто уходит из области горения, диффундируя вправо и влево от нее и внося свой вклад в образование NO. Поэтому учет диффузии приводит к заметному увеличению концентрации NO.

Кроме зависимостей, соответствующих $\varphi = 0$ и 1, на рис. 2 представлены также графики $\varphi = 10$. Этот вариант является несколько искусственным (коэффициент диффузии чисто механически увеличивался в 10 раз), однако он четко иллюстрирует обнаруженную зависимость: чем больше коэффициент диффузии, тем больше NO образуется на фронте пламени. Расчеты показывают, что указанная зависимость наблюдается для всех значений α примерно в одинаковой степени.

На рис. 3 представлены пространственные профили концентраций NO по всей длине трубы для 10 значений α . Как видно, для бедных и богатых смесей процесс образования оксида азота происходит качественно по-

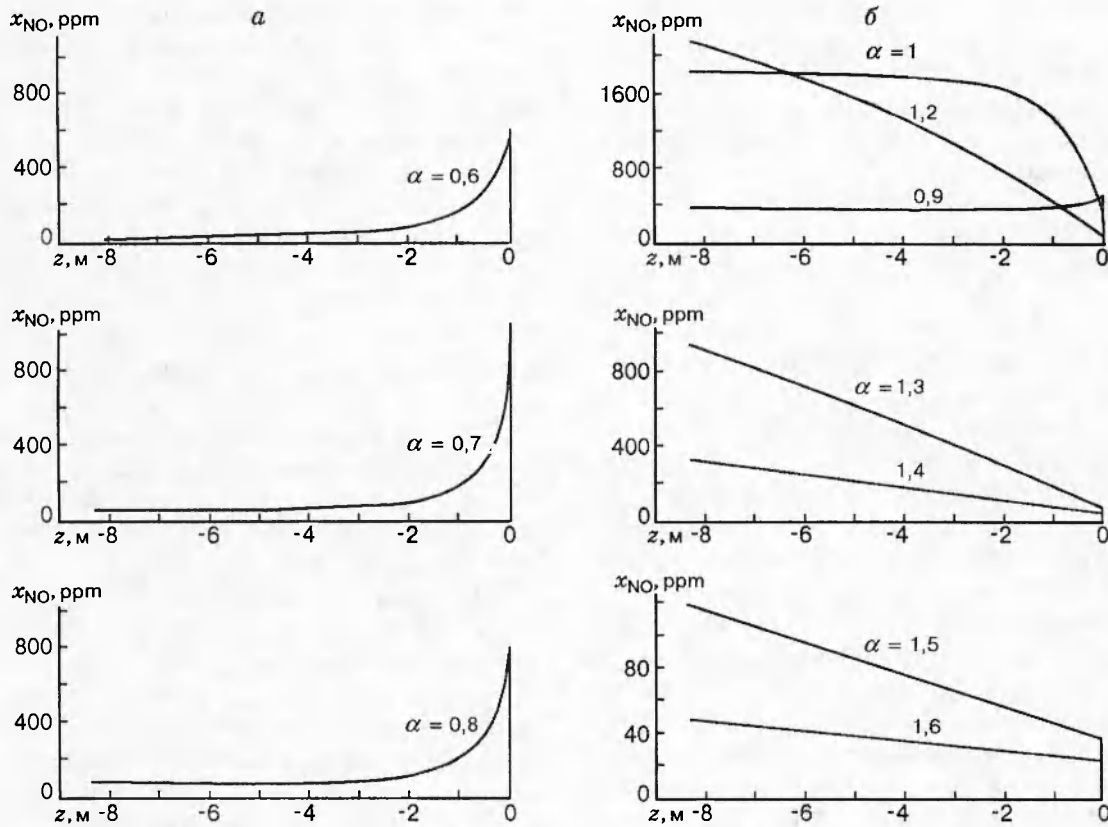


Рис. 3. Пространственные профили молярной концентрации NO по всей длине трубы для различных значений коэффициента избытка воздуха ($\varphi = 1$)

разному. В случае бедных смесей непосредственно на фронте волны горения образуется лишь очень небольшое количество NO. После прохождения волны горения, вдали от фронта за счет остаточной высокой температуры процесс образования оксида азота продолжается, так что итоговая равновесная концентрация NO может быть в несколько раз или даже на несколько порядков больше, чем концентрация NO на фронте. В случае богатых смесей на фронте волны горения образуется очень большое количество NO. Однако сразу после прохождения волны горения из-за сильных восстановительных свойств и высокой температуры среды концентрация NO начинает резко уменьшаться, так что итоговая равновесная концентрация NO оказывается в несколько раз или даже на несколько порядков меньше, чем концентрация NO вблизи фронта. Для богатых смесей равновесная концентрация достигается гораздо раньше (по времени и/или по расстоянию от фронта пламени), чем в случае бедных смесей.

Необходимо отметить, что принятая в на-

стоящей работе модель является приближенной, так как температура за фронтом волны горения не вычислялась из уравнения энергии, а задавалась постоянной, равной конечной равновесной температуре. Так как температура на фронте пламени завышена, завышенной оказывается и концентрация NO, образующегося на фронте пламени (так называемый быстрый NO). Особенно сильно этот эффект, видимо, проявляется для богатых смесей.

На рис. 3 профили концентраций представлены по всей длине трубы, так чтобы можно было сравнить соотношение долей образования NO на фронте пламени и вдали от него. Сам фронт пламени в таком масштабе сливается в одну линию. Более подробную информацию о концентрации NO вблизи сечения $z = 0$ содержит рис. 2.

Общая картина поведения решения системы уравнений (3)–(5) при больших значениях z относительно проста: большинство концентраций компонентов вдали от фронта пламени практически не изменяется (т. е. равно рав-

новесным). Исключениями являются NO при $\alpha \geq 1$ (см. рис. 3, б) и азотсодержащие вещества N, NO₂, HN, HNO при всех значениях α . Плотность ρ и скорость газовой смеси u , так же как и температура T , испытывают скачок на фронте пламени, а в остальной области практически постоянны. Значение плотности при постоянном давлении жестко связано с температурой через уравнение состояния (4), а скорость жестко связана с плотностью через уравнение неразрывности (5). Несмотря на то, что газовая смесь за фронтом волны горения оказывается почти на порядок более разреженной, чем перед фронтом, а скорость движения смеси за фронтом пламени почти на порядок увеличивается, течение во всей области является существенно дозвуковым. Числа Маха перед и за фронтом пламени для варианта $\alpha = 1$ равны соответственно $1 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-3}$.

Для того чтобы сжато описать общую картину поведения решения системы (3)–(5) на фронте пламени, разделим все учитываемые вещества на четыре группы: I — молекулярный азот N₂, служащий фоном для всех протекающих процессов; II — исходные вещества реакции горения (CH₄ и O₂); III — конечные вещества реакции горения (H₂O и CO₂; при $\alpha < 1$ к ним примыкают H₂ и CO, при $\alpha \geq 1$ к этой группе в определенном смысле можно отнести NO и NO₂); IV — промежуточные продукты реакции горения (все оставшиеся вещества). Азота в воздухе настолько много, что его участие в химических реакциях практически не сказывается на значении его концентрации. Графики концентраций веществ групп II и III являются монотонными: для исходных веществ — монотонно возрастающими, для конечных — монотонно убывающими. И те и другие испытывают резкий скачок на фронте пламени, так что в первом приближении представляют собой ступенчатые функции типа графиков для ρ , u и T . Графики концентраций веществ группы IV в первом приближении представляют собой δ -функции: на фронте пламени они имеют высокий узкий пик, а в остальной области практически равны нулю.

Для описания зависимости общей картины поведения решения системы (3)–(5) от коэффициента избытка воздуха α полезно структурировать учитываемые в задаче вещества по их окислительно-восстановительным свойствам. Чем меньше α , тем выше восстановительные свойства газовой смеси; чем больше α , тем выше ее окислительные свойства. Поэто-

му при прочих равных условиях концентрации восстановителей уменьшаются, а концентрации окислителей увеличиваются с ростом α ; причем чем сильнее восстановительные свойства данного вещества, тем больше (по сравнению с другими восстановителями) растет его концентрация с уменьшением α , и наоборот, чем сильнее окислительные свойства данного вещества, тем больше (по сравнению с другими окислителями) растет его концентрация с увеличением α .

Концентрации азотсодержащих веществ N, NO₂, N₂O, HN, CN, HNO, HCN во всех вариантах на несколько порядков меньше концентрации NO. Это подтверждает известный факт о том, что проблема понижения выхода вредных оксидов азота NO_x по сути сводится к проблеме понижения эмиссии NO.

В табл. 3 представлены номера двух элементарных реакций, дающих наибольший вклад в образование и/или исчезновение NO для разных α и z . Номера химических реакций соответствуют нумерации использованной кинетической схемы [3]. Минус перед номером реакции в табл. 3 означает, что в данной точке в данной реакции NO исчезает; отсутствие минуса — что NO образуется.

Вклады в образование (исчезновение) NO различных реакций $Q_{NO}^{(m)}$ вычислялись с использованием предварительно найденного стационарного решения системы уравнений (3)–(5); затем множество реакций упорядочивалось в соответствии с абсолютной величиной их вкладов (модуль нужен для равноправности процессов образования и исчезновения). Для примера приведем выражения для вкладов в образование (исчезновение) NO реакций 107, 191, которые соответственно равны:

$$Q_{NO}^{(107)} = \mu_{NO} \left[\alpha_{107}^+ \frac{\rho \cdot \gamma_{HNO}}{\mu_{HNO}} \frac{\rho \cdot \gamma_{OH}}{\mu_{OH}} - \alpha_{107}^- \frac{\rho \cdot \gamma_{H_2O}}{\mu_{H_2O}} \frac{\rho \cdot \gamma_{NO}}{\mu_{NO}} \right],$$

$$Q_{NO}^{(191)} = -\mu_{NO} \left[\alpha_{191}^+ \frac{\rho \cdot \gamma_H}{\mu_H} \frac{\rho \cdot \gamma_{NO}}{\mu_{NO}} \frac{p}{RT} - \alpha_{191}^- \frac{\rho \cdot \gamma_{HNO}}{\mu_{HNO}} \frac{p}{RT} \right].$$

Как видно, вклады прямой и обратной реакций в табл. 3 не разделялись.

Все элементарные реакции, фигурирующие в табл. 3, приведены ниже вместе с соот-

Таблица 3

| z , см | Номера элементарных реакций при α | | | | | | | | | |
|----------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
| | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,5 | 1,6 |
| -800 | -36 -178 | -36 191 | 191 -107 | 191 -107 | 191 -107 | -194 39 | -194 39 | 39 -194 | 39 -194 | 39 -194 |
| -300 | -36 -191 | -36 191 | -36 -192 | 191 -107 | 191 -107 | -194 39 | -194 39 | 39 -194 | 39 -194 | 39 -194 |
| -50 | -36 -187 | -36 -192 | -36 -192 | 191 -107 | 36 192 | 36 30 | 36 30 | 36 39 | 39 -194 | 39 -194 |
| -7 | -36 -187 | -36 -191 | -36 -192 | -36 -192 | 36 192 | 36 30 | 36 30 | 36 30 | 39 36 | 39 -194 |
| -1 | -191 -36 | -191 107 | -191 107 | -191 107 | -191 107 | 194 -39 | 194 -39 | -39 194 | -39 194 | -39 194 |
| -0,2 | -191 187 | -191 107 | -191 107 | -191 107 | -191 107 | 194 -39 | 194 -39 | 194 -39 | -39 194 | -39 194 |
| -0,03 | 192 -191 | -191 192 | -191 192 | 192 -191 | 192 -191 | 192 -191 | 192 -191 | 194 -191 | 194 -39 | 194 -39 |
| -0,005 | 192 30 | 192 30 | 192 30 | 192 30 | 192 30 | 192 30 | 192 30 | 192 30 | 192 30 | 192 30 |
| -0,0008 | 30 192 | 192 30 | 192 30 | 192 30 | 30 192 | 30 192 | 30 192 | 30 192 | 30 192 | 30 192 |
| -0 | 30 192 | 30 192 | 30 192 | 30 192 | 30 192 | 30 192 | 30 192 | 30 192 | 30 192 | 30 192 |

ветствующими им номерами:

30. $N + O_2 = NO + O$,
 36. $N + NO = N_2 + O$,
 39. $HO_2 + NO = OH + NO_2$,
 107. $HNO + OH = H_2O + NO$,
 178. $CN + NO = CO + N_2$,
 187. $H + HNO = H_2 + NO$,
 191. $H + NO + M = HNO + M$,
 192. $OH + N = H + NO$,
 194. $H + NO_2 = OH + NO$.

Образование NO в самом начале фронта волны горения ($-5 \cdot 10^{-3} \text{ см} \leq z \leq 0$) в соответствии с табл. 3 выглядит относительно простым: во всех десяти расчетных вариантах ($\alpha = 0,6 \div 1,6$) главными являются реакции с номерами 30, 192, в полном соответствии с механизмом Фенимора, предложенным для объяснения быстрого образования NO на фронте пламени [9]. Однако левее (как внутри характерной ширины фронта, так и вдали от нее) процесс образования — исчезновения NO явля-

ется гораздо более сложным. Наиболее сильно нетривиальность ситуации иллюстрирует тот факт, что одни и те же реакции при одном и том же значении α входят в табл. 3 с разными знаками в зависимости от расстояния до фронта пламени. Рассмотрим, например, случай бедных смесей ($\alpha = 1,2 \div 1,6$). В области $-1 \leq z \leq -0,2$ см двумя самыми важными реакциями являются реакции с номерами 194 и 39: в реакции 194 NO образуется, в реакции 39 — исчезает. А на больших расстояниях от фронта пламени ($-828 \leq z \leq -277$ см) ситуация меняется на противоположную: теперь в реакции 194 NO исчезает, а в реакции 39 — образуется.

Настоящая работа является сокращенным вариантом препринта [10], в котором кроме представленных результатов дополнительно содержится несколько десятков графиков и таблиц для всех 32 учитываемых в задаче веществ.

Из подробного анализа элементарных реакций химической кинетики вырисовывается примерно следующая картина протекания процесса горения. Вначале метан дробится на бо-

лее мелкие частицы: CH_3 , CH_2 , CH , H , H_2 . Из этих веществ образуются CHO и OH . Из CHO образуется CO , из OH — H_2O . Затем из CO образуется CO_2 . Конечно, выделение двух отдельных групп цепочек химических реакций является достаточно условным, так как они пересекаются по многим элементарным реакциям.

Если дополнительно учитывать, что исходная смесь кроме CH_4 и O_2 содержит и N_2 , то на описанном выше сложном фоне горения одновременно протекает еще множество реакций с участием азотсодержащих веществ. Однако хотя цепочки реакций образования — исчезновения NO при этом переплетаются очень сильно и могут быть достаточно длинными, по отношению к процессу распространения пламени в целом четко различаются два случая: быстрое образование — исчезновение NO на фронте волны горения и термическое образование — исчезновение NO вдали от фронта (анализ показывает, что речь обязательно должна идти не только об образовании, но и об исчезновении — это особенно актуально для термического исчезновения NO). Химические различия между этими двумя случаями определяются существенно различающимися составами газовой смеси. На фронте пламени в больших количествах присутствуют короткоживущие промежуточные продукты горения, которые в качестве промежуточных веществ входят и в цепочки образования NO . Вдали от фронта пламени химический состав газовой смеси является более простым. Но так как смесь все-таки содержит продукты горения, и в частности большое количество H_2O , процессы образования — исчезновения NO и в этом случае оказываются достаточно сложными и качественно отличаются от процессов образования — исчезновения NO в обычном воздухе, нагретом до высокой температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты настоящей работы можно сформулировать следующим образом.

- Численно решена задача об эмиссии оксида азота NO при распространении ламинарного гомогенного пламени по метановоздушной смеси. Разработана однородная численная методика, расчет в которой осуществляется единообразно во всей пространственной области, как на фронте пламени, так и на больших расстояниях от него. Исследованы вопросы, свя-

занные с проблемой пространственной дискретизации задачи.

- Исследован вопрос о влиянии процесса диффузии на эмиссию оксида азота NO . Найденная зависимость является монотонной: чем больше величина коэффициента диффузии, тем больше выход NO .

- Исследована зависимость протекающих процессов от коэффициента избытка воздуха, т. е. от начального состава смеси. Согласно результатам расчетов для бедных и богатых смесей процессы образования — исчезновения оксида азота происходят существенно по-разному. В частности, качественно различаются поведение пространственных профилей концентраций NO и соотношение долей NO , образующегося на фронте пламени и вдали от него.

Необходимо отметить, что принятая в настоящей работе модель является приближенной, так как температура за фронтом волны горения не вычислялась из уравнения энергии, а задавалась постоянной, равной конечной равновесной температуре. Поэтому полученные результаты не всегда могут претендовать на строгое соответствие с изучаемой физической системой. В дальнейшем предполагается провести расчеты по более полной модели, которая кроме подробной химической кинетики и процессов конвективного и диффузионного массопереноса будет учитывать также тепловыделение — теплопоглощение в химических реакциях и диффузионный и конвективный теплоперенос.

Авторы выражают благодарность М. Г. Слинько и В. Я. Басевичу за многочисленные и очень полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Франко-русского центра по прикладной математике и информатике им. А. М. Ляпунова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самарский А. А., Слинько М. Г., Бочков М. В. и др. Очистка газов, образующихся при горении природного газа, от оксидов азота // Хим. пром-сть. 1994. № 4. С. 3–8.
2. Ловачев А. А. Кинетика образования NO_x в метановоздушных пламенах // Хим. физика. 1983. № 8. С. 1085–1091.
3. Бочков М. В., Ловачев Л. А., Четверушкин Б. Н. Химическая кинетика образования NO_x при горении метана в воздухе // Мат. моделирование. 1992. Т. 4, № 9. С. 3–36.

4. Бочков М. В., Захаров А. Ю., Хвиевич С. Н. Численное моделирование образования NO_x при горении метановоздушных смесей в условиях совместного протекания процессов химической кинетики и молекулярной диффузии // *Мат. моделирование*. 1997. Т. 9, № 3. С. 13–28.
5. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Наука, 1968.
6. Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике. М.: Наука, 1977.
7. Hindmarsh A. C. ODEPACK — Systematized Collection of ODE-solvers, LLNL. Preprint, UCRL-88008, 1982.
8. Самарский А. А., Николаев Е. С. Методы решения сеточных уравнений. М.: Наука, 1978.
9. Fenimore C. P. Formation of nitric oxid in premixed hydrocarbon flames // 13th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1971. P. 373–380.
10. Бочков М. В., Ловачев Л. А., Хвиевич С. Н., Четверушкин Б. Н. Образование оксида азота NO при распространении ламинарного пламени по гомогенной метановоздушной смеси. М.: ИММ РАН, 1996.

*Поступила в редакцию 23/X 1996 г.,
в окончательном варианте — 22/I 1997 г.*
