

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСИ АЗОТА ПРИ ГОРЕНИИ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

УДК 536.46

В. А. Левин, Г. Д. Смехов, А. Н. Хмелевский

Институт механики Московского государственного университета,
119899 Москва

Проведено численное моделирование образования окиси азота NO в квазиодномерном химическом реакторе постоянного давления, и рассчитана величина выхода окиси из реактора для различных составов начальной смеси. Описаны механизмы образования NO в химически реагирующих системах. В процессе окисления азота воздуха выделены четыре группы реакций, ответственные за его отдельные стадии и различные каналы возникновения молекул NO. Предложен метод интегрирования системы кинетических уравнений, позволяющий определять вклад отдельных реакций и групп реакций в производство заданного компонента. Определены реакции, дающие максимальный вклад в возникновение и уничтожение молекул NO, выяснена функциональная роль отдельных каналов реакций образования окиси азота.

В настоящее время при разработке новых схем сгорания топлива учет экологических требований приобретает первостепенное значение. Эффективности сгорания должно сопутствовать минимальное количество вредных веществ, в первую очередь окиси углерода и окиси азота, выбрасываемых в атмосферу. При горении углеводородных топлив в воздухе последние образуются в системе химических реакций, приводящих в конечном итоге к окислению молекулярного азота, содержащегося в нем. Цель настоящей работы — проведение моделирования химического процесса образования NO при горении метана (простейшего из углеводородных топлив) для выяснения роли различных реакций и их отдельных групп в механизме возникновения молекул NO. Важность понимания этого механизма обусловлена тем, что он, по-видимому, лежит в основе описания окисления азота и горения сложных углеводородных топлив.

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСИ АЗОТА В ТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗА

Образование окиси азота в высокотемпературном воздухе хорошо изучено Я. Б. Зельдовичем [1]. Молекулы NO могут образовываться, например, в бимолекулярной реакции



Предполагая протекание этой реакции и вводя равновесную концентрацию окиси азота $[\text{NO}]_{eq}$ для текущих значений температуры газа T и концентраций молекул N_2 и O_2 , Я. Б. Зельдович получил кинетическое уравнение, описывающее изменение концентрации

молекул NO:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k([\text{NO}]_{eq}^2 - [\text{NO}]^2), \quad (2)$$

где k — величина, характеризующая скорость протекания реакции (1), а химические символы частиц в квадратных скобках — значения их абсолютных концентраций. Однако скоро выяснилось, что реакцию (1) можно рассматривать только как запись сложной брутто-реакции, отражающей баланс частиц начала и конца химического процесса.

Н. Н. Семеновым было высказано предположение о том, что окисление азота происходит по механизму цепной неразветвленной химической реакции, в которой распространение цепи осуществляется свободными атомами кислорода и азота¹:



Это предположение подтвердилось. Если, далее, предположить равновесие между атомарным и молекулярным кислородом, то кинетический закон (2) окажется справедливым и при протекании реакций (3), (4). В этом случае величина k является эффективной константой скорости процесса, зависящей от концентрации молекул O_2 : $k \sim [\text{O}_2]^{-1/2}$ [2]. Эксперименты показали правильность такого способа описания образования NO в высокотемпературных смесях кислорода и азота, получившего название механизма Зельдовича.

Горение углеводородных топлив в воздухе сопровождается протеканием большого количества реакций, в частности реакций, приводящих к появлению молекул NO. Поэтому механизм образования NO в этих условиях более сложен, чем в смесях азота и кислорода. Наряду с реакциями (3), (4) значительный вклад в образование молекул NO дает реакция [3]



Канал образования NO в этих реакциях назван в [3] термическим. Авторы полагают, что если частицы O_2 , N_2 , O и OH при текущем значении температуры считать находящимися в равновесии друг с другом, то образование молекул NO также можно считать происходящим по механизму Зельдовича, т. е. скорость изменения концентрации NO в смеси определяется уравнением (2). В общем случае это не так и, как показали расчеты, количество молекул NO в реагирующей смеси оказывается большим, чем это следует из кинетического закона (2). Молекулы NO в количестве, превышающем определяемое по механизму Зельдовича, получили название «prompt» NO — «быстрые» NO, поскольку были обнаружены в области горения вблизи фронта пламени [3–6].

Одним из источников образования «prompt» NO является сверхравновесная концентрация O, когда их количество превышает число, соответствующее равновесию с молекулами O_2 . Однако более эффективный канал образования «prompt» NO — быстрые реакции некоторых углеводородных радикалов с молекулами азота, приводящие к образованию атомов азота и различных цианистых соединений. Последние в результате химических превращений образуют NO. Наиболее важными реакциями данного класса являются



¹Об этом факте сообщают авторы [1, 2].

Данные, приведенные в [3], показывают большое увеличение максимальной скорости образования NO (до 15 раз в смеси 13% метана + воздух) и количества самой окиси.

Таким образом, при горении углеводородных топлив в воздухе образование NO идет по нескольким каналам. Помимо канала, действующего в воздухе, существенным может быть канал с участием цианистых соединений как промежуточных веществ, ведущих цепочку химических превращений. Окись азота может образовываться также в реакциях, происходящих только в системе атомов H, N, O. В общем случае эти каналы действуют одновременно и заранее не очевидно, какой из них при заданных условиях в горючей смеси играет основную роль.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСИ АЗОТА В РЕАГИРУЮЩЕЙ СМЕСИ

Современные вычислительные средства позволяют рассчитывать кинетику физико-химических превращений, происходящих в реагирующем газе, с учетом сотен и тысяч элементарных процессов. В ряде случаев это дает возможность провести точный расчет структуры сложного газодинамического течения. Кроме того, становится возможным непосредственно проверить упрощенные приближенные методы описания динамики процессов и установить границы их применимости.

Результаты исследований демонстрируют ограниченность применимости механизма Зельдовича для описания процесса образования NO при горении углеводородных топлив в воздухе. Поэтому необходимо детальное моделирование этого процесса либо для непосредственного расчета выхода NO в реальных условиях и устройствах, либо для совершенствования упрощенного описания.

В отношении анализа кинетической картины окисления азота воздуха, проведенного в [3], можно высказать некоторые замечания. Представляется неудачным называть молекулы NO, возникшие в реакциях (3)–(5), термическими, а возникшие в реакциях (6), (7) и им подобных — «prompt» NO. При определенных параметрах среды последние реакции могут быть и медленными, а скорости некоторых реакций этого класса вообще могут быть близкими к нулю. Но помимо терминологического плана важно следующее.

Не имеет смысла приписывать определенное название компонентам среды, возникающим в той или иной химической реакции. По принципу неразличимости микрочастиц все молекулы данного компонента одинаковы, и невозможно установить, в какой реакции каждая из них возникла. Кроме того, если включается новая группа реакций и концентрация какого-либо компонента, например, увеличивается, то это вовсе не означает, что дополнительное число молекул в данный момент времени кинетического режима произведено именно этими реакциями. Включенная группа реакций изменяет общую картину кинетического процесса, и добавку молекул могут дать ранее действующие реакции. В частности, группа реакций может вовсе не содержать источников данного компонента, тем не менее при ее включении кинетика компонента может претерпеть сильное изменение.

В настоящей работе в основу анализа механизма химических превращений в реагирующей смеси поставлен метод выделения групп (каналов) реакций по типу участвующих в них частиц. Проведено детальное моделирование процесса образования NO при горении метана в воздухе с наличием в реагирующем газе 40 частиц.

В рассмотренной задаче выделено четыре группы реакций. В первую включены реакции, ответственные за окисление метана кислородом. В этой группе молекулы и атомы

азота участия не принимают и, таким образом, реакции протекают в системе частиц, состоящих из атомов Н, С, О. Кинетика химических процессов, сопровождающих самовоспламенение и горение метана, обстоятельно изучена [7, 8]. Рассмотрены детальные и упрощенные схемы описания кинетики в метановоздушных и метаноокислородных смесях. В частности, получено обобщенное выражение для времени задержки воспламенения данных смесей, хорошо описывающее существующие экспериментальные данные. Это выражение может быть использовано для апробации системы химических реакций, применяемой для описания горения метана.

В данной работе в качестве базовой взята система из 42 химических реакций, применявшаяся в [9] для расчета структуры двумерного осесимметричного пламени метана в воздухе. Эта система и рекомендованные в [9] константы скорости реакций использованы для расчета времени задержки воспламенения стехиометрической метановоздушной смеси. Вычисленные времена удовлетворительно соответствуют обобщенным экспериментальным данным [7, 8], что обосновывает применение этой системы реакций для описания процесса окисления метана в диапазоне температур $1500 \div 2500$ К.

Во вторую — четвертую группы реакций выделены реакции с участием частиц, входящих в следующие системы атомов: N, O; H, N, O и H, C, N, O. Данные по реакциям во второй и третьей группах взяты на основании рекомендаций [10], по реакциям в четвертой группе — [3]. Всего введено в рассмотрение 120 реакций.

В каждом из последних трех каналов реакций имеются реакции с участием молекул NO. В таких реакциях молекулы NO либо рождаются (реакции являются положительными источниками этих частиц), либо гибнут (отрицательные источники). Таким образом, можно говорить о положительных и отрицательных источниках молекул NO по различным группам реакций.

Для получения количественной характеристики источников какого-либо компонента в химических реакциях необходимо построить численное решение уравнений химической кинетики таким образом, чтобы вычислялся вклад каждой реакции — источника данного компонента — в изменение его концентрации в результате химических превращений. Метод решения системы кинетических уравнений для достижения этой цели предложен в работах [11, 12].

Допустим, в реагирующем газе содержится m компонентов и протекает n химических реакций. Пусть N_i — абсолютная концентрация i -го компонента, $\gamma_i = N_i/N_q$ — относительная мольно-массовая концентрация ($N_q = \bar{N}\rho/\bar{\rho}$, ρ — плотность газа, \bar{N} , $\bar{\rho}$ — полная концентрация и плотность масштабного состояния, например, нормальной атмосферы). Решение системы кинетических уравнений проводится по следующей схеме. Произвольную i -ю химическую реакцию запишем в общем виде:

$$\sum_{i=1}^m a_{li} A_i \stackrel{k_{lf}}{\rightleftharpoons} \sum_{i=1}^m b_{li} B_i,$$

где A_i , B_i — вещества; a_{li} , b_{li} — стехиометрические коэффициенты прямой и обратной реакций. Согласно кинетическому закону действующих масс скорость реакции

$$W_l = \bar{k}_{lf} \prod_{i=1}^m \gamma_i^{a_{li}} - \bar{k}_{lr} \prod_{i=1}^m \gamma_i^{b_{li}}.$$

Здесь \bar{k}_{lf} , \bar{k}_{lr} — безразмерные по концентрации константы скорости прямой и обратной

реакций; k_{lf} , k_{lr} — их размерные величины,

$$\bar{k}_{lf} = k_{lf}(N_q)^b, \quad b = \sum_{i=1}^m a_{li} - 1, \quad \bar{k}_{lr} = k_{lr}(N_q)^c, \quad c = \sum_{i=1}^m b_{li} - 1.$$

Константы скорости прямой и обратной реакций связаны между собой константой равновесия реакции \tilde{K}_l :

$$\frac{\bar{k}_{lf}}{\bar{k}_{lr}} = \tilde{K}_l, \quad \ln \tilde{K}_l = \sum_{i=1}^m a_{li} \ln K_{\rho i} - \sum_{i=1}^m b_{li} \ln K_{\rho i}.$$

Здесь $K_{\rho i}$ — константа скорости полного распада i -й частицы на элементы при заданной плотности ρ ,

$$K_{\rho i} = K_i \left(\frac{p_n}{N_q kT} \right)^a, \quad a = \sum_{j=1}^r Q_{ij} - 1,$$

где K_i — константа равновесия полного распада на элементы при нормальном давлении p_n , Q_{ij} — элементы стехиометрической матрицы, обозначающие число атомов j -го сорта, входящих в молекулу i -го вещества, r — общее число элементов. Константы скорости реакций в общем случае являются функциями температуры и соответствующих температур подсистем.

Кинетическое уравнение для i -го компонента и начальное условие для него имеют вид

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = - \sum_{l=1}^n (a_{li} - b_{li}) W_l, \quad \text{при } t = t_0 \quad \gamma_i = \gamma_{i0}. \quad (8)$$

Для его решения введем новые переменные интегрирования Z_l , в которых каждое дифференциальное уравнение системы определяется скоростью одной реакции:

$$\frac{dZ_l}{dt} = \dot{w}_l. \quad \text{при } t = t_0 \quad (Z_l)_0 = 0, \quad l = 1, 2, \dots, n, \quad \gamma_i = (\gamma_i)_0 - \sum_{l=1}^n (a_{li} - b_{li}) Z_l. \quad (9)$$

Величина Z_l имеет смысл глубины протекания или степени развитости химической реакции. В этих переменных система кинетических уравнений приобретает симметричный вид относительно скоростей протекающих реакций и становится более компактной. При этом важно, что каждое кинетическое уравнение системы (9) имеет одно характерное время — время соответствующей реакции, между тем как отдельное кинетическое уравнение системы (8) одним временем определяться не может. Поэтому интегрирование системы (9) может оказаться более удобным и простым, чем системы (8), и, кроме того, позволяет непосредственно на каждом шаге интегрирования контролировать вклад любой реакции в производство тех или других частиц. Действительно, из (9) ясно, что величина $\Delta\gamma_i = -(a_{li} - b_{li})Z_l$ определяет приращение концентрации i -го компонента в заданный момент времени по отношению к начальному в l -й химической реакции. Суммирование величин $\Delta\gamma_i$ по группе реакций позволяет определить вклад этой группы в изменение компонента, а величина

$$\Delta\gamma_i = - \sum_{l=1}^n (a_{li} - b_{li}) Z_l$$

показывает полное приращение концентрации компонента в химически реагирующей системе.

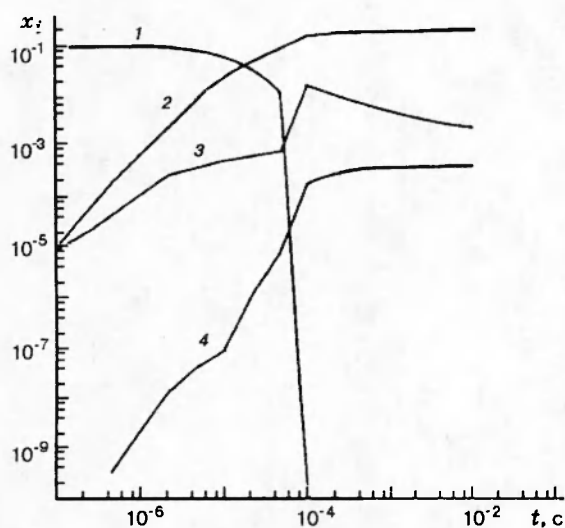


Рис. 1. Изменение во времени концентрации компонентов в стехиометрической смеси ($\alpha = 1$) при $T = 2220$ К, $p = 5$ атм

С использованием данной методики проведены расчеты кинетических кривых компонентов в реагирующей метановоздушной смеси в различных газодинамических условиях и определены вклады отдельных реакций, выделенных групп реакций и полной системы реакций, представленной ранее, в производство молекул NO.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСИ АЗОТА В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Моделью простейшего химического реактора для проведения сгорания является цилиндрическая труба с протекающей по ней с небольшой скоростью горючей смесью, поджиг которой осуществляется у входа в трубу. В случае воспламенения смеси может возникнуть одномерное стационарное течение реагирующего газа. В случае достаточно длинной трубы возможно достижение равновесного режима, однако на расстояниях, характерных для реальных устройств, состояние полного термодинамического равновесия, как правило, не достигается.

Численное моделирование образования NO проведено для смесей метана в воздухе с коэффициентом избытка окислителя $\alpha = 0,25 \div 2,00$ [13]. Воздух считался смесью трех компонентов: $0,2095 \text{ O}_2 + 0,7812 \text{ N}_2 + 0,0093 \text{ Ar}$ (здесь и далее концентрации частиц выражены в мольных долях). Температура исходной экзотермической смеси нормальная (293 К), газ идеальный, вязкость не учитывалась. Считалось, что на рассматриваемой длине течения примерно изобарично, давление смеси 5 атм. Таким образом, газодинамика течения была простейшей, и все внимание было сосредоточено на кинетике протекающих в газе химических процессов. При таком рассмотрении влияние газодинамики на кинетику реакций отсутствовало. Движение жидких частиц прослеживали в промежутках времени $t = 10^{-2} \div 10^{-1}$ с; при средней скорости потока 10 м/с этому диапазону соответствует длина трубы реактора $l = 0,1 \div 1,0$ м.

На первом этапе моделирования предполагалась изотермичность течения. На графиках рис. 1 для стехиометрической смеси ($\alpha = 1$) при температуре $T = 2220$ К изображено изменение во времени концентраций CH_4 , H_2O , OH , NO . Характерным является образование максимума концентрации OH . В момент времени, непосредственно предшествующий

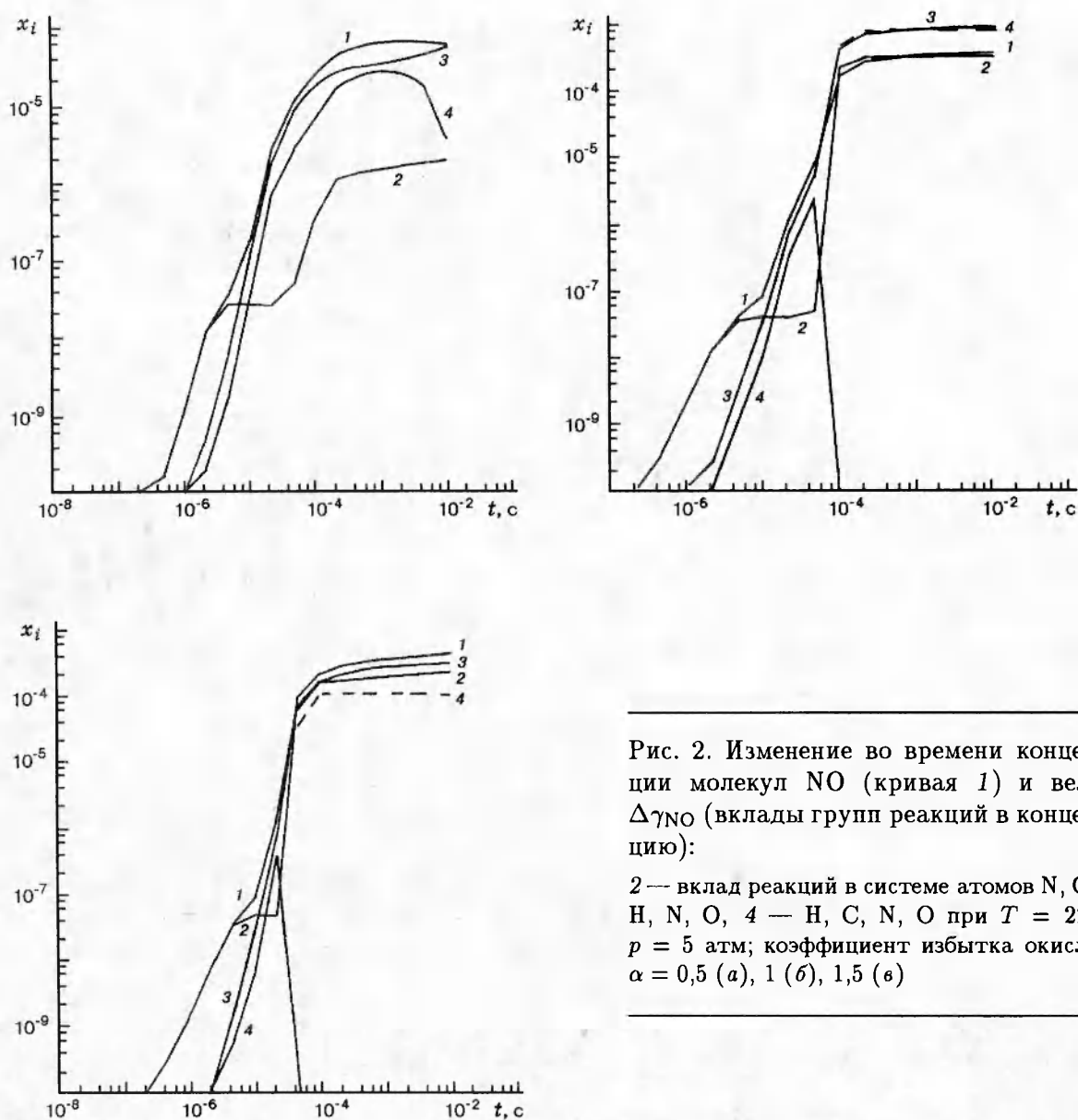


Рис. 2. Изменение во времени концентрации молекул NO (кривая 1) и величин $\Delta\gamma_{\text{NO}}$ (вклады групп реакций в концентрацию):

2 — вклад реакций в системе атомов N, O, 3 — H, N, O, 4 — H, C, N, O при $T = 2200$ K, $p = 5$ атм; коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0,5$ (а), 1 (б), 1,5 (в)

достижению максимума, резко увеличивается расходование метана, а концентрация NO приближается к конечному уровню. Этот момент соответствует времени задержки воспламенения метановоздушной смеси.

На рис. 2 для значений коэффициента $\alpha = 0,5; 1,0$ и $2,0$ при температуре $T = 2220$ K представлены изменения во времени концентрации молекул NO (кривые 1). Кривые 2–4 отражают вклад соответственно реакций второй — четвертой групп в производство молекул NO (интенсивность источников NO). Из сказанного следует, что ордината кривой 1 для любого момента времени равна сумме ординат кривых 2–4. Видно, что на начальном этапе кинетического процесса горения метана в воздухе молекулы NO образуются в основном в реакциях второй группы, однако в дальнейшем основным каналом, генерирующим молекулы NO, становятся реакции третьей группы.

Важная особенность в кинетике образования NO — кардинальное изменение роли реакций четвертой группы при различных условиях окисления метана. При $\alpha = 0,5$ реакции

четвертой группы являются положительными источниками молекул NO (см. рис. 2,а). При $\alpha \geq 1,0$ (см. рис. 2,б,в) в промежутке времени $t = 10^{-5} \div 10^{-4}$ с интенсивность положительного источника достигает максимума, после чего резко уменьшается и источник становится отрицательным (штриховые кривые 4 показывают абсолютную величину интенсивности). Это означает, что реакции четвертой группы в целом не порождают, а уничтожают молекулы NO. При $\alpha = 1,0$ интенсивности каналов 3 и 4 по абсолютной величине оказываются примерно одинаковыми. Поэтому они компенсируют друг друга. Общая величина концентрации молекул NO оказывается равной величине, произведенной в реакциях второй группы, причем она меньше интенсивности канала 3. Получается, что окись азота возникает как бы в реакциях канала 2, хотя игнорировать при этом каналы 3 и 4, конечно, нельзя.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСИ АЗОТА В АДИАБАТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

При сгорании топлива в реакторе газ нагревается за счет выделяющейся химической энергии. Пренебрегая потерями энергии газа за счет теплоотвода и выхода излучения, величину и характер распределения температуры в реакторе можно вычислить, считая его адиабатическим [13]. Начальная температура и давление газа при этом аналогичны изотермическому случаю.

При численном моделировании адиабатического реактора принципиальным является вопрос о поджиге горючей смеси. В реальных условиях поджиг смеси осуществляется локальным нагревом газа, например путем организации в некоторой небольшой части объема реактора импульсного электрического разряда, в результате чего в этом месте смесь нагревается до температуры T_g в течение времени t_g . Можно считать, что при этих параметрах, обеспечиваемых поджигающим устройством и свойствами среды, смесь возгорается. В соответствии со сказанным моделирование поджига проводилось путем подбора таких значений этих параметров, при которых в горючей смеси возникал развитый химический процесс окисления и расходования горючего и на выходе из реактора получалось количество продуктов горения, сопоставимое с равновесным.

Проведенные численные эксперименты позволили установить для смесей различных составов минимальную температуру поджига $T_g \cong 2000$ К (при $T_g \leq 1800$ К поджиг не возникал). При температуре поджига в смеси начинался окислительный процесс и происходило выделение химической энергии. Ее величина позволяла вычислить температуру, до которой могла бы нагреться смесь в текущий момент времени. По мере развития процесса эта температура растет. В численных опытах находилось такое ее значение T_b , по достижении которого «обрыв» поджигающего импульса не приводил к прекращению горения смеси. Считалось, что время достижения температуры T_b определяло длительность импульса поджига t_g . Действительно, в момент прекращения импульса температура смеси определялась собственным источником энергии системы и равнялась T_b . Эта величина достаточна для дальнейшего развития процесса химических превращений в реагирующем газе. Расчеты показали, что при $\alpha \leq 1,5$; $\alpha = 1,75$ и $\alpha = 2,0$ $T_b \cong 1400, 1200$ и 1000 К соответственно. В среднем значение T_b достигалось за время $t_g = 200 \div 500$ мкс.

Проводя «поджиг» исходной горючей смеси, можно получить распределения температуры и концентрации компонентов в зависимости от времени реагирования и значения этих величин на выходе из реактора. Для сравнения с кинетическими данными вычисля-

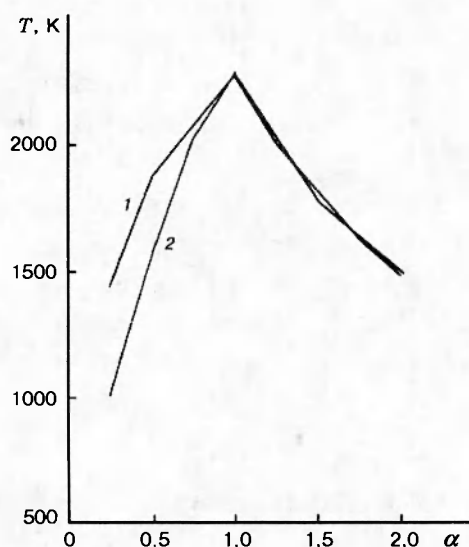


Рис. 3

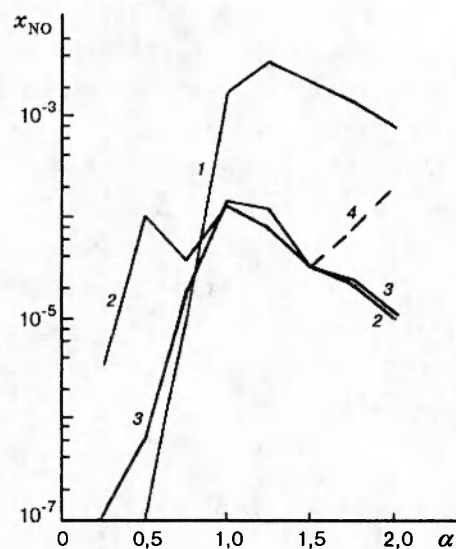


Рис. 4

Рис. 3. Равновесная температура (кривая 2) и температура в реагирующем газе (кривая 1) на выходе адиабатического реактора для различных начальных смесей

Рис. 4. Величина выхода окиси азота из адиабатического реактора для различных начальных смесей:

1 — равновесные значения; 2 — для времени нахождения в реакторе $t = 10^{-2}$ с; 3 — для времени $t = 10^{-1}$ с; 4 — для $T_b = 1400$ К

лись их значения в состоянии полного термодинамического равновесия.

Рассчитанные значения температуры на выходе адиабатического реактора без потери энергии представлены на рис. 3. Температура в химически реагирующем газе (кривая 1) и равновесная температура (кривая 2) совпадают для стехиометрической смеси и смесей с избытком окислителя. Для смесей с недостатком окислителя наблюдается заметное различие. Наибольшая температура ($T \cong 2250$ К) устанавливается для стехиометрического состава.

Основной интерес представляют исследование кинетики процесса образования NO в реагирующей смеси внутри реактора и выяснение роли различных групп реакций с участием молекул NO в этом процессе. В адиабатическом реакторе, как и в изотермическом, нарастание концентрации NO во времени происходит монотонно, поэтому наибольшее ее значение достигается на выходе из реактора. В табл. 1–3 для трех исходных горючих смесей ($\alpha = 0,5; 1,0$ и $1,5$) приведены данные (Δx_{NO}) о величине вклада, который вносит каждая реакция и выделенная группа реакций в концентрацию молекул NO на выходе из реактора (при $t = 10^{-2}$ с). Эти результаты позволяют определить роль каждой реакции в производстве молекул окиси азота: является ли она положительным или отрицательным источником этого компонента и какова его абсолютная величина. Можно также определить и роль отдельных каналов реакций (группа 2 в табл. 1, группа 3 в табл. 2, группа 4 в табл. 3). Табл. 4 демонстрирует итоговые данные: полную концентрацию молекул NO (1-й столбец при каждом составе) и вклады в ее величину по каналам реакций (2-й столбец). Из приведенных данных следует, что в адиабатическом реакторе при всех составах исходного газа реакции третьей группы — наиболее сильный источник, производящий мо-

Таблица 1

Реакция	Δx_{NO} при α		
	0,5	1,0	1,5
2.2. $NO+M=N+O+M$	-4,51E - 13	-3,64E - 9	5,57E - 7
2.3. $NO_2+M=NO+O+M$	-2,03E - 5	-2,44E - 4	-3,50E - 5
2.5. $O+N_2=N+NO$	3,00E - 8	1,39E - 5	-6,25E - 6
2.6. $O+NO=N+O_2$	1,63E - 8	-1,72E - 8	4,48E - 5
2.7. $N_2O+O=NO+NO$	1,13E - 7	2,68E - 5	6,86E - 6
2.9. $NO_2+O=NO+O_2$	2,73E - 5	1,66E - 5	1,98E - 5
2.10. $NO_2+N=NO+NO$	0	-8,4E - 10	1,94E - 8
2.12. $N_2O+N=N_2+NO$	1,87E - 15	-4,09E - 11	1,28E - 9
2.13. $N_2O+NO=N_2+NO_2$	-4,25E - 10	-1,12E - 7	-1,28E - 9
2.14. $NO_2+NO_2=NO+NO+O_2$	1,61E - 8	1,57E - 9	1,02E - 10
Сумма по реакциям	7,19E - 6	-1,87E - 4	3,07E - 5

Таблица 2

Реакция	Δx_{NO} при α		
	0,5	1,0	1,5
3.3. $HNO+M=H+NO+M$	6,11E - 5	-2,08E - 6	-7,86E - 7
3.11. $NO+OH=O+HNO$	3,37E - 7	1,06E - 5	4,76E - 6
3.16. $NO+H_2O=HNO+OH$	9,50E - 6	4,86E - 5	8,54E - 6
3.18. $NO+OH=N+HO_2$	1,94E - 10	-1,17E - 8	3,58E - 6
3.20. $HNO+O_2=NO+HO_2$	7,61E - 5	4,25E - 5	8,97E - 6
3.21. $NO_2+OH=NO+HO_2$	-2,02E - 4	-3,41E - 4	-1,63E - 5
3.22. $NO+H=N+OH$	-6,05E - 7	-1,12E - 7	4,54E - 5
3.23. $NO+OH=NO_2+H$	2,01E - 4	6,59E - 4	3,10E - 5
3.25. $NO+H_2=HNO+H$	2,71E - 5	1,37E - 5	3,38E - 6
3.26. $NO+NH=HNO+N$	-4,10E - 11	-7,40E - 9	5,25E - 11
3.27. $N_2O+H=NO+NH$	-3,32E - 6	7,28E - 6	1,56E - 6
3.28. $N_2+H_2O=NO+NH_2$	-1,81E - 5	-5,04E - 6	-4,98E - 8
3.29. $NO+NH_2=N_2+H+OH$	-1,81E - 5	-3,74E - 6	6,29E - 8
3.30. $N_2O+H_2=NO+NH_2$	-1,03E - 6	-4,10E - 8	5,56E - 8
3.35. $H+NO=NH+O$	-6,98E - 9	2,13E - 5	8,70E - 6
Сумма по реакциям	1,31E - 4	4,50E - 4	9,89E - 5

Таблица 3

Реакция	Δx_{NO} при α		
	0,5	1,0	1,5
4.12. $NO+CO=N+CO_2$	-9,90E - 8	-2,11E - 7	2,65E - 5
4.13. $NO+CO=CN+O_2$	3,68E - 5	4,01E - 5	2,82E - 5
4.14. $N_2+CO=CN+NO$	-1,43E - 6	-3,04E - 6	-1,14E - 8
4.16. $C+NO=CN+O$	-1,78E - 4	-1,74E - 4	-1,64E - 4
4.17. $CN+NO_2=NCO+NO$	6,59E - 7	2,07E - 7	9,93E - 9
4.20. $NCO+O=NO+CO$	1,17E - 5	7,65E - 6	1,98E - 6
4.22. $NCO+NO=N_2O+CO$	-7,89E - 6	-1,26E - 5	-4,87E - 7
4.26. $CH_3+NO=HCN+H_2O$	-5,98E - 5	-9,86E - 6	-1,75E - 7
4.32. $NCO+OH=NO+CO+H$	6,01E - 5	3,13E - 5	1,16E - 5
Сумма по реакциям	-1,38E - 4	-1,21E - 4	-9,70E - 5

Таблица 4

Вещество	$\alpha = 0,5$		$\alpha = 1,0$		$\alpha = 1,5$	
NO	6,29E - 7	7,199E - 6	1,41E - 4	-1,87E - 4	3,27E - 5	3,07E - 5
		1,3172E - 4		4,50E - 4		9,89E - 5
		-1,3829E - 4		-1,21E - 4		-9,70E - 5

лекулы NO, а реакции четвертой группы в целом уничтожают этот компонент. При $\alpha = 0,5$ и 1,0 наиболее интенсивным положительным источником молекул NO является реакция 3.23 (3 — номер группы реакции, 23 — номер реакции в группе), при $\alpha = 1,5$ — реакции 3.22 и 2.6. Наиболее интенсивными отрицательными источниками являются реакции: при $\alpha = 0,5$ — 3.21 и 4.16, при $\alpha = 1,0$ — 3.21 и 2.3, при $\alpha = 1,5$ — 4.16.

Величина концентрации NO на выходе из реактора для разных составов исходной горючей смеси отображена на рис. 4. Кривая 1 показывает равновесные значения концентрации молекул NO для смеси заданного состава. Кинетический выход NO зависит от времени нахождения в реакторе реагирующей смеси: кривые 2 и 3 на рис. 4 показывают величину выхода NO при $t = 10^{-2}$ и 10^{-1} с соответственно. При избытке окислителя эти значения примерно одинаковы; при недостатке обнаруживается существенное различие. При этом для большего времени пребывания значения концентраций NO приближаются к равновесным. Это означает, что на выходе из реактора в этом случае реализуются условия, более близкие к равновесным.

Кривая 4 на рис. 4 (данные для $t = 10^{-2}$ и 10^{-1} с практически совпадают) показывает величину выхода NO в том случае, когда длительность поджигающего импульса определяется не минимальным значением температуры обрыва T_b при $\alpha = 1,75$ и 2,0, а величиной $T_b = 1400$ К, соответствующей воспламенению смеси для $\alpha \leq 1,5$. Большая длительность поджигающего импульса при данной величине температуры T_b способствует более глубокому развитию химических процессов за время импульса, что, по-видимому, ускоряет приближение системы к состоянию термодинамического равновесия.

Полученные результаты о величине выхода NO для различных составов исходной горючей смеси можно сравнить с экспериментальными и расчетными данными, приведенными в работе [14]. Качественно они согласуются с опытными данными при горении в воздухе другого предельного углеводородного горючего — пропана, а также с выполненными расчетами по величине выхода из реактора оксидов азота при горении пропана и метана.

Таким образом, разработанная методика численного моделирования образования NO при горении метановоздушных смесей позволила помимо расчета конечного выхода окиси из реактора получить детальную картину роли отдельных реакций и их различных групп в каждый момент времени кинетического процесса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-01-00637).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика / Под ред. Ю. Б. Харитона. М.: Наука, 1984.

2. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматгиз, 1963.
3. Miller A., Bowman C. T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // Prog. Energy Combust. Sci. 1989. V. 15. P. 287-338.
4. Fenimore C. P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames // 13th Int. Symp. Combust. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1971. P. 373-379.
5. Heberling P. V. «Prompt NO» measurements at high pressures // 16th Int. Symp. Combust. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1977. P. 159-168.
6. Blauwens J., Smets B., Peeters J. Mechanism of «prompt NO» formation in hydrocarbon flames // Ibid. P. 1055-1064.
7. Борисов А. А., Драгалова Е. В., Заманский В. М. и др. Механизм и кинетика самовоспламенения метана // Хим. физика. 1982. № 4. С. 536-543.
8. Заманский В. М., Борисов А. А. Механизм и промотирование воспламенения перспективных топлив // Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1989. Т. 19.
9. Smooke M. D., Mitchell R. E., Keyes D. E. Numerical solution of two-dimensional laminar diffusion flames // Third Int. Conf. on Supercomputing: Proceedings. Int. Supercomputing Institute, Inc., 1988. V. 1. P. 275-283.
10. Хэнсон Р., Салимьян С. Обзор констант скорости реакций с участием частиц, включающих атомы N, H и O // Химия горения. М.: Мир, 1988. С. 315-373.
11. Смехов Г. Д. Эффективные алгоритмы расчета состояний многокомпонентного реагирующего газа в газовой динамике // Мат. моделирование. 1993. Т. 5, № 2. С. 104-118.
12. Смехов Г. Д. Моделирование равновесных и неравновесных состояний в газодинамических течениях многокомпонентного реагирующего газа. М., 1995. (Препр. / Институт механики МГУ; № 9-95).
13. Смехов Г. Д., Хмелевский А. Н. Исследование альтернативных механизмов образования окиси азота при горении: Отчет № 4421 / Институт механики МГУ. М., 1995.
14. Бурико Ю. Я., Гольцев В. Ф., Липатов П. А., Хритов К. М. Исследование процесса образования оксидов азота при горении однородной пропано-воздушной смеси: Научно-техн. отчет 93-007 / ЭКОЛЭН. М., 1993.

*Поступила в редакцию 22/І 1996 г.,
в окончательном варианте — 17/VI 1996 г.*
