

УДК 621.45.034:577.4

## О МЕХАНИЗМАХ ОБРАЗОВАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГОМОГЕННЫХ КАМЕРАХ СГОРАНИЯ

В. Е. Козлов, А. М. Старик, Н. С. Титова, И. Ю. Ведищев

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва, star@ciam.ru

Разработана кинетическая модель, позволяющая рассчитывать эмиссионные характеристики гомогенных камер сгорания, работающих на метане и синтез-газе. Тестирование модели проведено с использованием широкого набора экспериментальных данных по концентрациям NO, CO, OH в ламинарных пламенах и горелке Бунзена, а также по концентрациям OH, NO, CO в гомогенной камере сгорания, работающей на смеси синтез-газа с воздухом. Показано, что при одинаковой температуре продуктов сгорания, т. е. при одинаковой термодинамической эффективности, камера сгорания, работающая на синтез-газе, эмитирует большее количество NO, CO и CO<sub>2</sub> по сравнению с камерой сгорания на метане. Хотя использование в качестве топлива синтез-газа позволяет организовать устойчивое горение ультрабедных смесей и получить очень низкие концентрации NO и CO на выходе из камеры сгорания ( $\approx 1 \div 3$  ppm), тем не менее количество CO<sub>2</sub> в выхлопе даже в случае очень бедных смесей ( $\alpha \approx 3$ ) существенно больше, чем при использовании метана.

Ключевые слова: камера сгорания, гомогенное горение, метан, синтез-газ, кинетика образования NO<sub>x</sub>, эмиссионные характеристики.

### ВВЕДЕНИЕ

Снижение эмиссии экологически опасных соединений, образующихся при горении топливовоздушных смесей в различных технических устройствах, — одна из основных задач современной цивилизации [1]. Наиболее экологически опасными газообразными компонентами, формирующимися при горении углеводородных топлив, являются оксиды углерода CO, CO<sub>2</sub> и оксиды азота NO, NO<sub>2</sub>. Уменьшение эмиссии CO связано с совершенством самого процесса горения в камерах сгорания при сжигании бедных или стехиометрических смесей (в обогащенных топливом смесях оксид углерода является одним из основных продуктов сгорания): увеличивая полноту сгорания, можно уменьшить концентрацию CO в продуктах. Добиться же снижения концентрации NO существенно сложнее. Исследования в этом направлении ведутся уже длительное время [2–18]. Предлагались разные методы организации горения для снижения эмиссии NO. Основными являются: введение молекулярного водоро-

да или паров воды в горючую смесь, добавка продуктов реформинга исходного углеводорода или продуктов сгорания в исходную топливовоздушную смесь, использование предварительного смешения топлива и окислителя и многостадийное сжигание топливовоздушной смеси.

Хотя, на первый взгляд, предлагаемые решения значительно отличаются друг от друга, тем не менее все они направлены либо на уменьшение времени пребывания газа в зоне с высокой температурой, либо на обеспечение устойчивого сжигания заранее перемешанных ультрабедных топливовоздушных смесей с пониженной температурой в зоне горения. В первом случае концентрация NO не успевает достигнуть своего равновесного значения, соответствующего высокой температуре газа во фронте пламени в стехиометрической топливовоздушной смеси, а во втором — уменьшается скорость образования NO в термическом механизме из-за снижения температуры.

Метод, основанный на использовании заранее перемешанной, гомогенной, обедненной топливом смеси в настоящее время достаточно широко используется для организации горения в низкоэмиссионных камерах сгорания, работающих на метане [19–22] и на синтез-газе [23, 24]. Напомним, что синтез-газ образуется при частичном окислении обогащенной топли-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-08-01316а, 12-01-00674-а) и гранта Президента РФ по поддержке молодых ученых и ведущих научных школ (НШ-629.2012.8).

© Козлов В. Е., Старик А. М., Титова Н. С., Ведищев И. Ю., 2013.

вом углеводородно-воздушной смеси и состоит в основном из  $H_2$  и  $CO$  с небольшими примесями  $H_2O$  и  $CO_2$ . При этом в зависимости от эквивалентного отношения топливо/окислитель ( $\phi$ ) соотношение между  $H_2$  и  $CO$  в синтез-газе может меняться в достаточно широких пределах ( $0.3 \div 3$ ) [24, 25].

Поскольку скорость распространения пламени в смеси синтез-газа с воздухом даже при соотношении  $H_2 : CO = 25 : 75$  заметно выше, чем в метановоздушной смеси [25] (только при малом содержании водорода в синтез-газе с  $H_2 : CO = 5 : 95$  скорость распространения пламени в бедной смеси синтез-газ/воздух такая же, как в метановоздушной смеси), можно ожидать, что горение синтез-газа будет устойчивым в более бедной смеси, чем при горении метана, т. е. можно получить меньшую концентрацию  $NO$  в продуктах сгорания. Именно поэтому в последнее время проявляется повышенное внимание к созданию камер сгорания с гомогенным режимом горения, работающих на синтез-газе.

Однако вплоть до настоящего времени не проведено комплексного анализа механизмов формирования оксидов углерода и азота, а также других  $N$ -содержащих экологически опасных компонентов (например,  $N_2O$ ) при горении ультрабедных смесей метана и синтез-газа с воздухом. Кроме того, было бы интересно сравнить эмиссионные характеристики камер с гомогенным режимом горения, работающих на метане и синтез-газе. Это важно еще и потому, что синтез-газ представляет собой конечный продукт процесса реформинга углеводородных топлив, который в последние годы рассматривается в качестве весьма перспективного метода улучшения характеристик камер сгорания и снижения эмиссии экологически опасных соединений [26–28]. Указанные вопросы как раз и являются предметом исследования в данной работе.

### КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

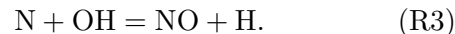
Механизмы образования оксидов азота при горении как водорода, так и углеводородов изучены достаточно хорошо, и построены детальные кинетические модели, описывающие формирование различных  $N$ -содержащих соединений [29–32]. Тем не менее не все эти модели предсказывают с одинаковой точностью концентрацию  $NO_x$  в камерах сгорания, работающих как в диффузионном режиме, так и в режи-

ме гомогенного горения обедненной топливом метановоздушной смеси [33, 34]. Численный анализ, проведенный с использованием реакторных моделей, показал, что наилучшее совпадение с экспериментальными данными по эмиссии  $NO_x$  дает модель [31], хотя все перечисленные выше кинетические механизмы содержат основные реакции, ответственные за образование  $NO$  при горении как углеводородов, так и синтез-газа в воздухе. Считается, что за образование  $NO$  при горении углеводородных топлив в воздухе ответственны четыре механизма: термический (или расширенный механизм Зельдовича), механизм Фенимора (или prompt-механизм),  $N_2O$ -механизм и  $NNH$ -механизм.

Термический механизм включает две реакции, предложенные Зельдовичем:



и реакцию взаимодействия атомов  $N$  с молекулами  $OH$ , которые образуются в высокотемпературной зоне пламени в достаточно больших количествах:

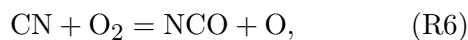


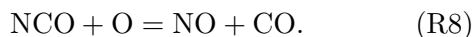
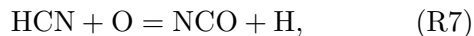
Поскольку энергия активации реакций (R1) и (R2) достаточно велика, реакции интенсивно протекают только при высокой температуре ( $T \geq 1600$  K).

Механизм Фенимора предложен в [35] для объяснения зарегистрированной в эксперименте высокой скорости образования оксидов азота, превышающей скорость, соответствующую термическому механизму в богатых углеводородно-воздушных пламенах. Основной реакцией этого механизма является



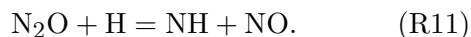
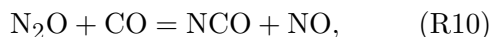
в результате которой образуются цианид и атом  $N$ , взаимодействующий в дальнейшем с молекулой  $O_2$  или с радикалом  $OH$  в реакциях (R2) и (R3). Это приводит к увеличению скорости образования  $NO$  по термическому механизму. Другой путь формирования  $NO$  в механизме Фенимора проходит через реакции с участием  $HCN$  и  $CN$ :



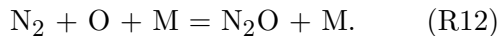


Считается, что механизм Фенимора дает значительный вклад в образование NO в тех зонах пламени, где велика концентрация радикалов CH, и доминирует при образовании NO в богатых углеводородно-воздушных смесях при малых временах пребывания газа в зоне горения. Специальный анализ показал, что механизм Фенимора вносит вклад в образование оксидов азота даже в бедных метановоздушных пламенах при  $\phi \approx 0.6$ . При этом основную роль играет реакция (R4).

N<sub>2</sub>O-механизм впервые предложен в работе [36] и включает целый комплекс реакций с участием молекул закиси азота:

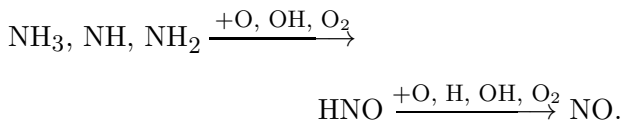


Сама закись азота образуется в результате трехчастичной реакции рекомбинации



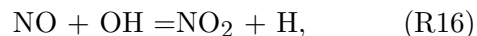
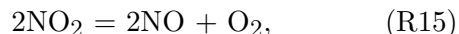
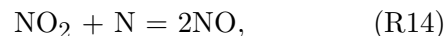
Поскольку в реакциях (R9) и (R12) участвуют атомы O, понятно, что особую роль этот механизм приобретает в случае горения бедных смесей при относительно высоких давлениях.

NNH-механизм включает большой набор реакций с участием HNO и элементов группы N<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Проявляется он в основном при сжигании жидких и твердых органических топлив, таких как газولين, мазут, уголь, которые могут содержать до 2 % азота (так называемый топливный азот). В топливах, получаемых в процессе перегонки нефти, азот присутствует в виде амина или содержится в циклических компонентах. В предпламенной зоне эти соединения трансформируются в NH<sub>3</sub> и HCN (или CN). Окисление NH<sub>3</sub> и других соединений группы N<sub>x</sub>H<sub>y</sub> приводит к появлению NO в продуктах сгорания:



Кроме этих четырех механизмов образования оксида азота, важную роль в изменении

концентрации NO в камерах сгорания авиационных двигателей и энергоустановок играют реакции с участием NO<sub>2</sub>:



Реакции (R13)–(R17) ответственны за конверсию NO в NO<sub>2</sub> в тракте двигателей, использующих горение углеводородных и синтетических (синтез-газ, водород) топлив.

Естественно, что все указанные процессы должны быть включены в кинетическую модель. Кроме того, кинетическая модель должна содержать реакционный механизм окисления базовых компонентов, входящих в состав синтез-газа (H<sub>2</sub> и CO), и самого метана. В данной работе в качестве базового принят реакционный механизм окисления метана [37] (без реакций с участием молекул синглетного кислорода O<sub>2</sub>(*a*<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) и O<sub>2</sub>(*b*<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)), который содержит также и подмеханизм окисления синтез-газа (см. [38]). Этот кинетический механизм с достаточно высокой точностью описывает экспериментальные данные по задержкам воспламенения, скорости распространения ламинарного пламени и эволюции концентраций основных компонентов и температуры газа во фронте пламени метанокислородных и метановоздушных смесей, а также смеси синтез-газа с воздухом [37, 38]. Эта модель была дополнена реакциями с участием следующих N-содержащих компонентов: N, N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> (*x* = 1, ..., 3), N<sub>2</sub>O, HNO<sub>x</sub>, HCN, CN, CNO, NH<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>y</sub> (*y* = 1, ..., 4) [39]. Полная модель содержит 402 обратимые реакции с участием 44 компонентов. В табл. 1 приведен список реакций с N-содержащими компонентами, включенными в модель, и даны коэффициенты аррениусовской зависимости константы скорости *q*-й реакции (как прямой, так и обратной):

$$k_q = A_q T^{n_q} \exp\left(-\frac{E_{a,q}}{T}\right),$$

где *A<sub>q</sub>* — предэкспоненциальный множитель, *E<sub>a,q</sub>* — энергия активации *q*-й реакции, *n<sub>q</sub>* — показатель степени, *T* — температура газа.

Таблица 1

Список реакций с участием N-содержащих компонентов,  
а также коэффициенты для вычисления констант скорости реакций

№ п/п	Реакция	$k^+$ , (см/моль) <sup>m-1</sup> /с			$k^-$ , (см/моль) <sup>m-1</sup> /с			Источник
		A	n	E <sub>a</sub>	A	n	E <sub>a</sub>	
Реакции с N, N <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub>								
1	N <sub>2</sub> + M = 2N + M	3.72·10 <sup>21</sup>	-1.6	113 272	7.9·10 <sup>19</sup>	-1.6	0	[31, 43]
2	NO + M = N + O + M	5.2·10 <sup>17</sup>	-0.5	75 600	1·10 <sup>17</sup>	-0.5	0	[43]
3	NO <sub>2</sub> + M = NO + O + M	1.1·10 <sup>16</sup>	0	32 712	1.1·10 <sup>15</sup>	0	-941	[31]
4	O + N <sub>2</sub> = N + NO	1.7·10 <sup>14</sup>	0	38 455	4·10 <sup>13</sup>	0	504	[43]
5	O + NO = N + O <sub>2</sub>	1.5·10 <sup>9</sup>	1	19 439	6.46·10 <sup>9</sup>	1	3 147	[31]
6	H + NO = N + OH	1.7·10 <sup>14</sup>	0	24 500	4.5·10 <sup>13</sup>	0	0	[31]
7	N + HO <sub>2</sub> = NO + OH	1·10 <sup>13</sup>	0	1 000	2.7·10 <sup>12</sup>	0	41 630	[31]
8	N + CO <sub>2</sub> = NO + CO	1.9·10 <sup>11</sup>	0	1 714	—	—	—	[31]
9	NO + O <sub>2</sub> = O + NO <sub>2</sub>	1·10 <sup>12</sup>	0	23 568	1·10 <sup>13</sup>	0	302	[31]
10	NO + OH = H + NO <sub>2</sub>	2·10 <sup>11</sup>	0.5	15 500	3.5·10 <sup>14</sup>	0	740	[31]
11	NO + HO <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub> + OH	1.2·10 <sup>13</sup>	0	1 200	1.81·10 <sup>13</sup>	0	3 360	[41, 42]
12	NO <sub>2</sub> + N = 2NO	3.6·10 <sup>12</sup>	0	0	1.1·10 <sup>11</sup>	0	39 200	[31]
13	2NO <sub>2</sub> = 2NO + O <sub>2</sub>	2·10 <sup>12</sup>	0	13 500	1.2·10 <sup>9</sup>	0	-530	[31]
14	NO + O <sub>3</sub> = NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.2·10 <sup>12</sup>	0	1 400	—	—	—	[31]
Реакции с N <sub>2</sub> O								
15	N <sub>2</sub> O + M = N <sub>2</sub> + O + M	6.9·10 <sup>23</sup>	-2.5	32 710	1.4·10 <sup>13</sup>	0	10 400	[31]
16	N <sub>2</sub> O + H = N <sub>2</sub> + OH	7.9·10 <sup>13</sup>	0	7 600	2.5·10 <sup>12</sup>	0	39 967	[31]
17	N <sub>2</sub> O + O = 2NO	6.92·10 <sup>13</sup>	0	13 400	1.8·10 <sup>12</sup>	0	32 110	[31]
18	N <sub>2</sub> O + O = N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1·10 <sup>14</sup>	0	14 100	1.5·10 <sup>11</sup>	0.71	53 940	[31, 44]
19	N <sub>2</sub> O + OH = N <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	6.3·10 <sup>11</sup>	0	5 000	—	—	—	[31]
20	NO <sub>2</sub> + N = N <sub>2</sub> O + O	5·10 <sup>12</sup>	0	0	1.51·10 <sup>14</sup>	-0.3	20 990	[31, 44]
21	N <sub>2</sub> O + N = N <sub>2</sub> + NO	5·10 <sup>8</sup>	0	5 033	1.04·10 <sup>5</sup>	0.76	60 890	[44]
22	O <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	6·10 <sup>10</sup>	0	10 000	—	—	—	[31]
23	NO + N <sub>2</sub> O = N <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	2·10 <sup>14</sup>	0	25 164	1.6·10 <sup>13</sup>	0.37	41 910	[44]
Реакции с CN, HCN, CNO, CCN, C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>								
24	HCN + M = CN + H + M	5.8·10 <sup>16</sup>	0	59 018	—	—	—	[31]
25	HCN + O = CN + OH	5·10 <sup>13</sup>	0	11 088	7.1·10 <sup>12</sup>	0	1 008	[31]
26	HCN + O = CNO + H	1.8·10 <sup>8</sup>	1.5	3 734	5·10 <sup>8</sup>	1.5	3 931	[31]
27	HCN + OH = CN + H <sub>2</sub> O	4.4·10 <sup>12</sup>	0	4 576	6.3·10 <sup>12</sup>	0	3 034	[31]
28	HCN + CH = CCN + H <sub>2</sub>	1·10 <sup>13</sup>	0	0	3.3·10 <sup>13</sup>	0	20 495	[31]
29	CN + H <sub>2</sub> = HCN + H	2.50·10 <sup>2</sup>	3.62	963	7.8·10 <sup>2</sup>	3.62	10 282	[31]
30	CN + O <sub>2</sub> = CNO + O	5.6·10 <sup>12</sup>	0	0	1.4·10 <sup>13</sup>	0	2 722	[31]
31	CN + O = CO + N	2·10 <sup>13</sup>	0	242	1.1·10 <sup>14</sup>	0	39 110	[31]
32	CN + OH = CNO + H	5.6·10 <sup>13</sup>	0	0	1.1·10 <sup>15</sup>	0	10 292	[31]
33	CN + N = C + N <sub>2</sub>	1.1·10 <sup>15</sup>	-0.5	0	6.3·10 <sup>13</sup>	0	23 194	[31]
34	CN + NO <sub>2</sub> = CNO + NO	3·10 <sup>13</sup>	0	0	7.1·10 <sup>13</sup>	0	25 770	[31]
35	CN + N <sub>2</sub> O = CNO + N <sub>2</sub>	1·10 <sup>13</sup>	0	0	1.3·10 <sup>13</sup>	0	44 042	[31]
36	CN + HNO <sub>2</sub> = HCN + NO <sub>2</sub>	1.2·10 <sup>13</sup>	0	0	—	—	—	[45]
37	CN + HCN = C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + H	2·10 <sup>13</sup>	0	0	4.8·10 <sup>14</sup>	0	3 457	[31]
38	CN + C = C <sub>2</sub> + N	5·10 <sup>13</sup>	0	13 018	4.3·10 <sup>13</sup>	0	-6 703	[31]
39	2CN = C <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	6.3·10 <sup>11</sup>	0	0	1.3·10 <sup>12</sup>	0	3 397	[31]
40	CN + CH = CCN + H	1·10 <sup>13</sup>	0	0	1·10 <sup>14</sup>	0	28 980	[31]
41	CNO + M = CO + N + M	6.3·10 <sup>16</sup>	-0.5	24 081	—	—	—	[31]
42	CNO + NO = N <sub>2</sub> O + CO	1·10 <sup>13</sup>	0	-242	3.2·10 <sup>14</sup>	0	33 786	[31]
43	CNO + O = NO + CO	5.8·10 <sup>13</sup>	0	0	—	—	—	[31]
44	CNO + N = N <sub>2</sub> + CO	2·10 <sup>13</sup>	0	0	—	—	—	[31]
45	CNO + OH = NO + CO + H	1·10 <sup>13</sup>	0	0	—	—	—	[31]
46	NO + CH <sub>3</sub> = HCN + H <sub>2</sub> O	4.3·10 <sup>12</sup>	0	10 231	—	—	—	[31]

Продолжение таблицы 1

№ п/п	Реакция	$k^+$ , (см/моль) <sup>m-1</sup> /с			$k^-$ , (см/моль) <sup>m-1</sup> /с			Источник
		A	n	E <sub>a</sub>	A	n	E <sub>a</sub>	
47	NO + CH <sub>2</sub> = HCN + OH	1.4·10 <sup>12</sup>	0	-605	—	—	—	[31]
48	NO + CH = HCN + O	1.2·10 <sup>14</sup>	0	0	—	—	—	[31]
49	NO + C = CN + O	6.6·10 <sup>13</sup>	0	0	1.3·10 <sup>14</sup>	0	14 818	[31]
50	CH + N <sub>2</sub> = HCN + N	3.68·10 <sup>7</sup>	1.42	10 435	—	—	—	[32]
51	CH <sub>3</sub> + N = HCN + 2H	7.1·10 <sup>13</sup>	0	0	—	—	—	[31]
52	CH <sub>2</sub> + N = HCN + H	5·10 <sup>12</sup>	0	0	—	—	—	[31]
53	CH + N = CN + H	1.3·10 <sup>13</sup>	0	0	—	—	—	[31]
54	N + HCCO = HCN + CO	5·10 <sup>13</sup>	0	0	—	—	—	[31]
55	N + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> = HCN + CH <sub>2</sub>	2·10 <sup>13</sup>	0	0	4·10 <sup>12</sup>	0	25 427	[31]
56	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + O = CNO + CN	4.6·10 <sup>12</sup>	0	4 476	5.1·10 <sup>11</sup>	0	1 200	[31]
Реакции с HNO, HNO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub>								
57	HNO + M = H + NO + M	2·10 <sup>16</sup>	0	24 500	—	—	—	[46]
58	HNO + H = NO + H <sub>2</sub>	1.3·10 <sup>13</sup>	0	2 000	—	—	—	[31]
59	HNO + O = NO + OH	5·10 <sup>11</sup>	0.5	1 000	—	—	—	[31]
60	HNO + OH = NO + H <sub>2</sub> O	1.3·10 <sup>12</sup>	0.5	1 000	—	—	—	[31]
61	NO + HO <sub>2</sub> = HNO + O <sub>2</sub>	2·10 <sup>11</sup>	0	1 000	—	—	—	[31]
62	HNO + HO <sub>2</sub> = NO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.2·10 <sup>11</sup>	0.5	1 000	—	—	—	[31]
63	NO + OH(+ M) = HNO <sub>2</sub> (+ M)	2·10 <sup>12</sup>	-0.05	-363	1.2·10 <sup>19</sup>	-1.23	25 010	[42]
	$k_0$	5.1·10 <sup>23</sup>	-2.51	-34	3·10 <sup>30</sup>	-3.8	25 340	
	$F_c = 0.62$							
64	HNO <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	1.2·10 <sup>13</sup>	0	3 700	2.4·10 <sup>13</sup>	0	14 500	[42]
65	HNO <sub>2</sub> + O = OH + NO <sub>2</sub>	1.2·10 <sup>13</sup>	0	3 000	—	—	—	[42]
66	HNO <sub>2</sub> + O = O <sub>2</sub> + HNO	3·10 <sup>12</sup>	0	8 000	—	—	—	[31]
67	HNO <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub>	1.3·10 <sup>10</sup>	1	68	—	—	—	[42]
68	HNO + NO <sub>2</sub> = HNO <sub>2</sub> + NO	6·10 <sup>11</sup>	0	1 000	—	—	—	[42]
69	NO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> = CH <sub>3</sub> + HNO <sub>2</sub>	1.2·10 <sup>13</sup>	0	15 162	—	—	—	[47]
70	NO <sub>2</sub> + HCO = CO + HNO <sub>2</sub>	1.26·10 <sup>23</sup>	-3.29	1 185	—	—	—	[42]
71	HNO <sub>2</sub> + HCO = NO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O	1.2·10 <sup>3</sup>	2.37	1 940	7.8·10 <sup>2</sup>	2.77	6 910	[42]
72	NO <sub>2</sub> + O(+ M) = NO <sub>3</sub> (+ M)	1.3·10 <sup>13</sup>	0	0	—	—	—	[42]
	$k_0$	1.5·10 <sup>28</sup>	-4.08	1 242	—	—	—	
	$F_c = 0.79 - 1.8 \cdot 10^{-4} \cdot T$							
73	NO <sub>3</sub> + H = NO <sub>2</sub> + OH	3.5·10 <sup>14</sup>	0	750	—	—	—	[31]
74	NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> = NO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	7.2·10 <sup>10</sup>	0	2 450	—	—	—	[31]
75	2NO <sub>2</sub> = NO <sub>3</sub> + NO	9.6·10 <sup>9</sup>	0.73	10 530	—	—	—	[42]
76	NO <sub>3</sub> + H + M = HNO <sub>3</sub> + M	3.6·10 <sup>15</sup>	0	0	—	—	—	Оценка
77	NO <sub>2</sub> + OH(+ M) = HNO <sub>3</sub> (+ M)	2.4·10 <sup>13</sup>	0	0	—	—	—	[42]
	$k_0$	6.40·10 <sup>32</sup>	-5.49	1 183	—	—	—	
	$F_c = 0.725 - 2.5 \cdot 10^{-4} \cdot T$							
78	HNO <sub>3</sub> + O = OH + NO <sub>3</sub>	6·10 <sup>11</sup>	0	4 000	—	—	—	[31]
79	HNO <sub>3</sub> + O = O <sub>2</sub> + HNO <sub>2</sub>	6·10 <sup>12</sup>	0	8 000	—	—	—	[31]
80	HNO <sub>3</sub> + OH = NO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	1.9·10 <sup>9</sup>	2.34	-1 014	—	—	—	[46]
Реакции с N <sub>n</sub> H <sub>m</sub>								
81	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + M = 2NH <sub>2</sub> + M	4·10 <sup>15</sup>	0	20 600	—	—	—	[31]
82	N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H + M = N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + M	3·10 <sup>16</sup>	0	0	—	—	—	Оценка
83	N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + M = N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H + M	1·10 <sup>16</sup>	0	25 000	—	—	—	[31]
84	NH <sub>2</sub> + NH + M = N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + M	3.5·10 <sup>16</sup>	0	0	—	—	—	Оценка
85	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + M = NNH + H + M	1·10 <sup>16</sup>	0	25 000	—	—	—	[31]
86	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + M = 2NH + M	3.2·10 <sup>10</sup>	0	50 000	—	—	—	[31]
87	NNH + M = N <sub>2</sub> + H + M	2·10 <sup>14</sup>	0	10 000	—	—	—	[31]
88	NH + N + M = NNH + M	3.63·10 <sup>19</sup>	0	0	—	—	—	Оценка
89	NH <sub>3</sub> + M = NH <sub>2</sub> + H + M	2.5·10 <sup>16</sup>	0	47 200	—	—	—	[31]
90	NH <sub>3</sub> + M = NH + H <sub>2</sub> + M	6.3·10 <sup>14</sup>	0	47 000	—	—	—	[31]
91	NH <sub>2</sub> + M = NH + H + M	3.2·10 <sup>23</sup>	-2	46 000	—	—	—	[31]
92	NH + M = N + H + M	3.2·10 <sup>21</sup>	-2	42 000	—	—	—	[31]

Продолжение таблицы 1

№ п/п	Реакция	$k^+$ , (см/моль) $^{m-1}$ /с			$k^-$ , (см/моль) $^{m-1}$ /с			Источник
		A	n	$E_a$	A	n	$E_a$	
93	$N_2H_4 + H = N_2H_3 + H_2$	$1.3 \cdot 10^{13}$	0	1260	—	—	—	[31]
94	$N_2H_4 + H = NH_2 + NH_3$	$4.5 \cdot 10^9$	0	1560	—	—	—	[31]
95	$N_2H_3 + H = N_2H_2 + H_2$	$1 \cdot 10^{12}$	0	1000	—	—	—	[31]
96	$N_2H_3 + H = 2NH_2$	$1.6 \cdot 10^{12}$	0	0	—	—	—	[31]
97	$N_2H_3 + H = NH + NH_3$	$1 \cdot 10^{11}$	0	0	—	—	—	[31]
98	$N_2H_2 + H = NNH + H_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	500	—	—	—	[31]
99	$NNH + H = N_2 + H_2$	$4 \cdot 10^{13}$	0	1500	—	—	—	[31]
100	$NH_3 + H = NH_2 + H_2$	$1.3 \cdot 10^{14}$	0	10820	—	—	—	[31]
101	$NH_2 + H = NH + H_2$	$1.9 \cdot 10^{13}$	0	0	—	—	—	[31]
102	$NH + H = N + H_2$	$5 \cdot 10^{13}$	0	1000	—	—	—	[31]
103	$N_2H_4 + NH = NH_2 + N_2H_3$	$1 \cdot 10^{12}$	0.5	1000	—	—	—	[31]
104	$N_2H_2 + NH = NNH + NH_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	500	—	—	—	[31]
105	$NNH + NH = N_2 + NH_2$	$2 \cdot 10^{11}$	0.5	1000	—	—	—	[31]
106	$2NH = NH_2 + N$	$2 \cdot 10^{11}$	0.5	1000	—	—	—	[31]
107	$2NH = NNH + H$	$7.9 \cdot 10^{11}$	0.5	500	—	—	—	[31]
108	$N_2H_4 + NH_2 = N_2H_3 + NH_3$	$4 \cdot 10^{11}$	0.5	1000	—	—	—	[31]
109	$N_2H_3 + NH_2 = N_2H_2 + NH_3$	$1 \cdot 10^{11}$	0.5	0	—	—	—	[31]
110	$N_2H_2 + NH_2 = NNH + NH_3$	$1 \cdot 10^{13}$	0	2000	—	—	—	[31]
111	$N_2H_2 + NH_2 = NH + N_2H_3$	$1 \cdot 10^{11}$	0.5	17000	—	—	—	[31]
112	$NNH + NH_2 = N_2 + NH_3$	$1 \cdot 10^{13}$	0	0	—	—	—	[31]
113	$NH_3 + NH_2 = N_2H_3 + H_2$	$7.9 \cdot 10^{11}$	0.5	10850	—	—	—	[31]
114	$2NH_2 = NH_3 + NH$	$6.3 \cdot 10^{12}$	0	5000	—	—	—	[31]
115	$2NH_2 = N_2H_2 + H_2$	$4 \cdot 10^{13}$	0	6000	—	—	—	[31]
116	$NH_2 + NH = N_2H_2 + H$	$3.2 \cdot 10^{13}$	0	500	—	—	—	[31]
117	$N_2H_4 + N_2H_2 = 2N_2H_3$	$2.5 \cdot 10^{10}$	0.5	15000	—	—	—	[31]
118	$N_2H_3 + N_2H_2 = N_2H_4 + NNH$	$1 \cdot 10^{13}$	0	5000	—	—	—	[31]
119	$2N_2H_2 = NNH + N_2H_3$	$1 \cdot 10^{13}$	0	5000	—	—	—	[31]
120	$2NNH = N_2H_2 + N_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	5000	—	—	—	[31]
121	$NH + N = N_2 + H$	$6.3 \cdot 10^{11}$	0.5	0	—	—	—	[31]
122	$NNH + N = NH + N_2$	$3.2 \cdot 10^{13}$	0	1000	—	—	—	[31]
123	$N_2H_4 + O = N_2H_2 + H_2O$	$6.3 \cdot 10^{13}$	0	600	—	—	—	[31]
124	$N_2H_4 + O = N_2H_3 + OH$	$2.5 \cdot 10^{12}$	0	600	—	—	—	[31]
125	$N_2H_3 + O = N_2H_2 + OH$	$3.2 \cdot 10^{11}$	0.5	0	—	—	—	[31]
126	$N_2H_3 + O = NNH + H_2O$	$3.2 \cdot 10^{11}$	0.5	0	—	—	—	[31]
127	$N_2H_2 + O = NNH + OH$	$1 \cdot 10^{11}$	0.5	0	—	—	—	[31]
128	$NNH + O = N_2 + OH$	$1 \cdot 10^{13}$	0	2500	—	—	—	[31]
129	$NNH + O = N_2O + H$	$1 \cdot 10^{13}$	0	1500	—	—	—	[31]
130	$NH_3 + O = NH_2 + OH$	$2 \cdot 10^{13}$	0	4470	—	—	—	[31]
131	$NH_2 + O = NH + OH$	$1.3 \cdot 10^{16}$	-0.5	0	—	—	—	[31]
132	$NH_2 + O = HNO + H$	$6.3 \cdot 10^{14}$	-0.5	0	—	—	—	[31]
133	$NH + O = N + OH$	$6.3 \cdot 10^{11}$	0.5	4000	—	—	—	[31]
134	$NH + O = NO + H$	$6.3 \cdot 10^{11}$	0.5	0	—	—	—	[31]
135	$N_2H_4 + OH = N_2H_3 + H_2O$	$4 \cdot 10^{13}$	0	0	—	—	—	[31]
136	$N_2H_3 + OH = N_2H_2 + H_2O$	$1 \cdot 10^{13}$	0	1000	—	—	—	[31]
137	$N_2H_2 + OH = NNH + H_2O$	$1 \cdot 10^{13}$	0	1000	—	—	—	[31]
138	$NNH + OH = N_2 + H_2O$	$3.2 \cdot 10^{13}$	0	0	—	—	—	[31]
139	$NH_3 + OH = NH_2 + H_2O$	$5.8 \cdot 10^{13}$	0	4055	—	—	—	[31]
140	$NH_2 + OH = NH + H_2O$	$5 \cdot 10^{11}$	0.5	1000	—	—	—	[31]
141	$NH + OH = N + H_2O$	$5 \cdot 10^{11}$	0.5	1000	—	—	—	[31]
142	$NH + OH = HNO + H$	$1 \cdot 10^{12}$	0.5	1000	—	—	—	[31]
143	$N_2H_4 + HO_2 = N_2H_3 + H_2O_2$	$4 \cdot 10^{13}$	0	1000	—	—	—	[31]
144	$N_2H_3 + HO_2 = N_2H_2 + H_2O_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	1000	—	—	—	[31]
145	$N_2H_2 + HO_2 = NNH + H_2O_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	1000	—	—	—	[31]
146	$NNH + HO_2 = N_2 + H_2O_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	1000	—	—	—	[31]
147	$NH_3 + HO_2 = NH_2 + H_2O_2$	$2.5 \cdot 10^{12}$	0	12000	—	—	—	[31]
148	$NH_2 + HO_2 = NH_3 + O_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	1000	—	—	—	[31]

Продолжение таблицы 1

№ п/п	Реакция	$k^+$ , (см/моль) <sup>m-1</sup> /с			$k^-$ , (см/моль) <sup>m-1</sup> /с			Источник
		A	n	E <sub>a</sub>	A	n	E <sub>a</sub>	
149	NH <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> = NH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1·10 <sup>13</sup>	0	1 000	—	—	—	[31]
150	NH + HO <sub>2</sub> = HNO + OH	1·10 <sup>13</sup>	0	1 000	—	—	—	[31]
151	N + HO <sub>2</sub> = NH + O <sub>2</sub>	1·10 <sup>13</sup>	0	1 000	—	—	—	[31]
152	HNO + N = NO + NH	1·10 <sup>13</sup>	0	1 000	—	—	—	[31]
153	NO + NH = N <sub>2</sub> O + H	1·10 <sup>12</sup>	0	252	—	—	—	[31]
154	NH <sub>2</sub> + NO = N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	6.3·10 <sup>19</sup>	-2.5	950	—	—	—	[31]
155	NH <sub>2</sub> + NO = N <sub>2</sub> + H + OH	6.3·10 <sup>19</sup>	-2.5	950	—	—	—	[31]
156	NH <sub>2</sub> + NO = N <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	5·10 <sup>13</sup>	0	12 400	—	—	—	[31]
157	NO <sub>2</sub> + NH = HNO + NO	1·10 <sup>11</sup>	0.5	2 000	—	—	—	[31]
158	NO <sub>2</sub> + NH <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	2·10 <sup>20</sup>	-3	0	—	—	—	[31]
159	N <sub>2</sub> O + NH = N <sub>2</sub> + HNO	2·10 <sup>12</sup>	0	3 000	—	—	—	[31]
160	NH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = HNO + OH	2·10 <sup>12</sup>	0	7 500	—	—	—	[31]
161	NH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = NH + HO <sub>2</sub>	1·10 <sup>14</sup>	0	25 200	—	—	—	[31]
162	NH + O <sub>2</sub> = HNO + O	1·10 <sup>12</sup>	0	1 617	—	—	—	[31]
163	NNH + O <sub>2</sub> = N <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1·10 <sup>13</sup>	0	2 022	—	—	—	[31]
164	HCN + O = NH + CO	2.2·10 <sup>13</sup>	0	7 706	7.9·10 <sup>12</sup>	0	22 680	[31]
165	HCN + OH = NH <sub>2</sub> + CO	7.8·10 <sup>-4</sup>	4	2 016	6.6·10 <sup>-4</sup>	4	14 061	[31]
166	CNO + H = NH + CO	4·10 <sup>13</sup>	0	0	5·10 <sup>12</sup>	0	14 767	[31]
167	CH <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> = HCN + NH	1·10 <sup>13</sup>	0	37 649	7.2·10 <sup>12</sup>	0	22 116	[31]

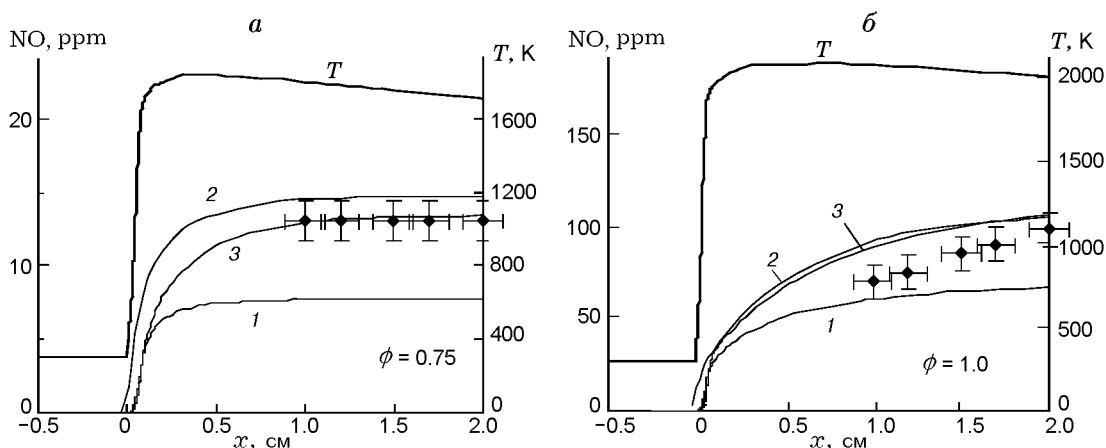


Рис. 1. Профили молярных долей NO (в пересчете на обезвоженные продукты сгорания) в ламинарном метановоздушном пламени с  $\phi = 0.75$  (а) и 1 (б) при  $T_0 = 300$  К и  $p_0 = 0.1$  МПа:

точки — измерения [50], расчет: 1 — по кинетическому механизму [30], 2 — по механизму [32], 3 — по модели данной работы

Температурные зависимости констант скорости выбраны на основе рекомендаций работ [31, 32, 40–47]. Константы скорости обратных реакций, для которых в табл. 1 данные отсутствуют, рассчитаны на основе принципа детального равновесия. При этом необходимые для вычислений термодинамические данные взяты из работ [48, 49].

Тестирование данной кинетической модели проводилось по результатам регистрации продольного профиля концентрации NO в плос-

ком ламинарном метановоздушном пламени [50] и поперечных профилей концентраций NO, CO и OH, полученных в бунзеновской горелке, работающей на метане [51]. Следует отметить, что в экспериментах [50] вследствие тепловых потерь изменение температуры за фронтом пламени вниз по потоку заметно отличалось от того, которое соответствует адиабатическим условиям. В работе [52] точно для такой же горелки, которая использовалась в экспериментах [50], был измерен продольный профиль

температуры. Оказалось, что изменение температуры в пламени горелки может быть аппроксимировано зависимостью  $T = T_{ad} - 100x$ , где  $T_{ad}$  — температура, полученная при расчете распространения фронта ламинарного пламени в адиабатическом случае,  $x$  — расстояние от фронта пламени, см. Эта зависимость изменения температуры и использовалась для расчета процессов в ламинарном фронте пламени метановоздушной смеси в условиях экспериментов [50]. Для расчетов был применен пакет прикладных программ CHEMKIN [53]. На рис. 1 показаны измеренные в [50] и рассчитанные по различным реакционным механизмам значения молярной доли NO вдоль фронта пламени для бедной ( $\phi = 0.75$ ) и стехиометрической ( $\phi = 1$ ) метановоздушной смеси. Здесь также приведен используемый при расчете NO профиль температуры. Видно, что как для бедной, так и для стехиометрической смеси наилучшее соответствие эксперименту дают реакционный механизм [32] и кинетическая модель данной работы. Широко распространенный для расчетов в бедной смеси реакционный механизм [30] существенно (до двух раз) занижает концентрацию NO.

В работе [51] изучалось образование различных компонентов, включая NO и CO, в бунзеновской горелке, работающей на метане. Горелка представляла собой вертикальную цилиндрическую трубу из нержавеющей стали длиной 82 см с внутренним диаметром 17 мм. Труба находилась в спутном потоке воздуха, пропущенного предварительно через мелкую сотовую структуру. Эта структура, помещавшаяся внутри трубы диаметром 70 мм, стабилизировала пламя от эффектов плаучести. Столь длинная труба обеспечивала на выходе полностью развитое ламинарное течение. Расход метана составлял 0.97 л/мин, расход воздуха, смешиваемого с метаном, 6.69 л/мин, а расход спутного воздуха 82 л/мин (расходы даны при стандартных условиях), т. е. использовалась богатая ( $\phi = 1.38$ ) метановоздушная смесь. Давление и температура в метановоздушной смеси и в спутном потоке были одинаковыми:  $p_0 = 1$  атм и  $T_0 = 300$  К. Ближайшее к срезу горелки горизонтальное сечение, где проводились замеры температуры и концентрации OH и интересующих нас компонентов NO, CO, находилось на расстоянии 21 мм. Концентрации NO, CO, OH и температуру измеряли с использованием спектрометров ЛИФ и

КАРС. На рис. 2 представлена геометрия этой горелки, а на рис. 3 — изолинии температуры в плоскости ZY (поток течет снизу вверх), полученные на основе численного моделирования уравнений Навье — Стокса для химически реагирующего газа с использованием программного кода FLUENT пакета ANSYS-CFD [54]. Для расчетов использовалась область ABCD (см. рис. 3). На входе в расчетную область (линия AD) задавался параболический профиль скоро-

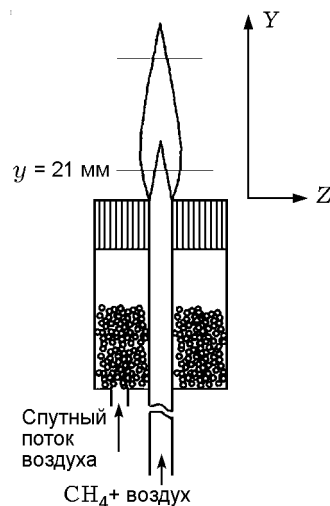


Рис. 2. Схема горелки Бунзена, на которой выполнялся эксперимент [51] и для которой проведено моделирование ламинарного диффузионного горения

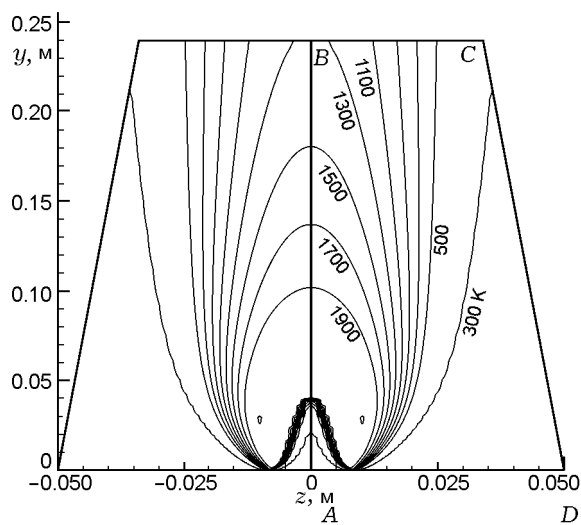


Рис. 3. Рассчитанные изолинии температуры в плоскости ZY для горелки Бунзена, использованной в экспериментах [51]



сти для метановоздушной смеси. На оси течения скорость полагалась равной 1.23 м/с, для спутного потока — 0.4 м/с. Чтобы избежать разрыва в профиле скорости, был введен пограничный слой на внешней стенке горелки толщиной 0.5 мм. Скорость в этом слое изменялась по линейному закону.

Заметим, что применяемые при расчетах установки обеспечили второй порядок точности. В расчете учитывалось излучение тепла продуктами сгорания. Использовалась одноплочная структурированная неравномерная сетка. На входной границе располагалось 70 узлов сетки, на оси симметрии — 200 узлов.

На рис. 4 показано распределение температуры, на рис. 5 — распределение молярных долей NO, CO и OH по поперечной координате в сечении, отстоящем на расстояние  $y = 21$  мм от поверхности горелки, полученные в эксперименте и рассчитанные по кинетической модели данной работы и известному реакционно-механизму GRI-Mech 2.11 [55]. Видно, что оба реакционных механизма вполне удовлетворительно описывают экспериментальные профили температуры и концентраций CO и OH. Небольшое расхождение рассчитанных и измеренных значений  $T$  и молярных долей CO и OH (особенно на внутренней (левой) границе пламени) объясняется некоторым произволом в задании граничных условий при моделировании. Для профиля концентрации NO ситуация су-

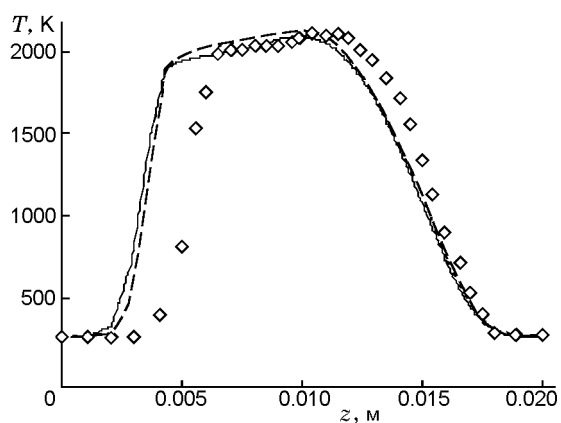


Рис. 4. Распределение температуры в поперечном сечении пламени, отстоящем на расстояние  $y = 21$  мм от поверхности горелки Бунзена:

точки — результаты измерения [51], штриховая линия — расчет с использованием реакционного механизма [55], сплошная линия — расчет по кинетической модели данной работы

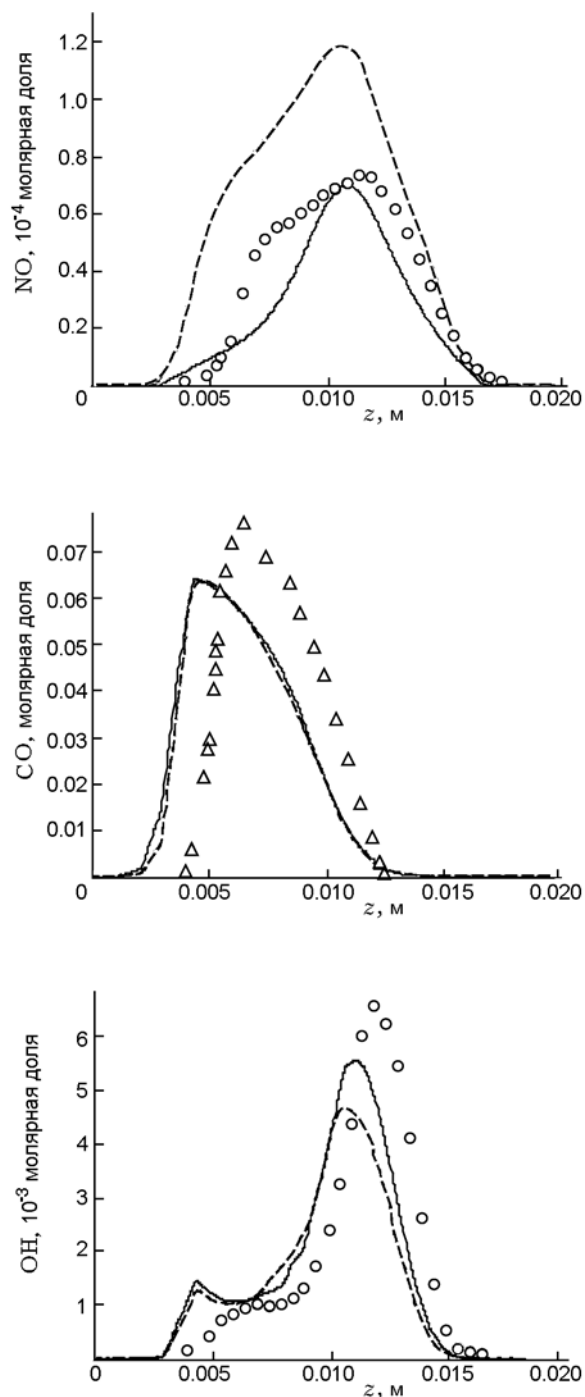


Рис. 5. Распределения молярных долей NO, CO и OH в поперечном сечении пламени, отстоящем на расстояние  $y = 21$  мм от поверхности горелки Бунзена:

точки — результаты измерения [51], штриховая линия — расчет с использованием реакционного механизма [55], сплошная линия — расчет по кинетической модели данной работы

шественно отличается. Здесь применение кинетической модели данной работы позволяет правильно описать эксперимент. Использование же реакционного механизма GRI-Mech 2.11 приводит более чем к двукратному завышению концентрации NO, особенно во внутренней части пламени.

Таким образом, можно констатировать, что кинетическая модель данной работы вполне адекватно описывает результаты измерения концентраций NO, CO и OH в ламинарных пламенах. Однако, как указывалось выше, нашей целью является анализ процессов формирования экологически опасных компонентов в гомогенных камерах сгорания, использующих горение обедненной топливом смеси.

### ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ В ГОМОГЕННЫХ КАМЕРАХ СГОРАНИЯ

Для конкретного анализа была выбрана камера сгорания, работающая на смеси синтез-газа с воздухом, которая использовалась в экспериментах [20, 23, 56] и при расчете процессов турбулентного горения и образования NO и CO. На рис. 6 показана геометрия этой камеры сгорания, взятая из [23]. Цилиндрическая стенка камеры сгорания охлаждалась воздухом. В соответствии с данными [56] при расчете полагалось, что во входном сечении температура на торце равна 807 К, на цилиндрической стенке — 770 К на левой (вход) и 300 К на правой (выход) границах. При этом считалось, что температура меняется по линейному закону от левого до правого конца камеры. Дав-

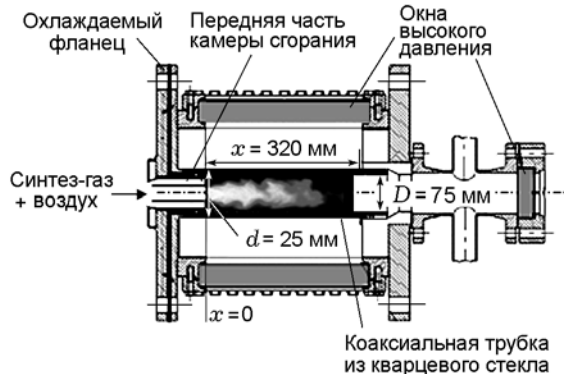


Рис. 6. Схема гомогенной камеры сгорания, работающей на обедненной топливом смеси синтез-газа с воздухом

ление гомогенной смеси на входе в камеру сгорания составляло  $p_0 = 5$  бар, температура  $T_0 = 673$  К, скорость  $u_0 = 45$  м/с. Смесь состояла из синтез-газа и воздуха с эквивалентным соотношением топливо/воздух  $\phi = 0.54$  и соотношением  $H_2 : CO$  в синтез-газе 1:1. Моделирование процессов горения в такой камере проводилось с использованием программы FLUENT из пакета ANSYS-CFD [54]. Поскольку горение в такой камере является турбулентным, необходимо выбрать модель турбулентности и модель горения. Учитывая, что течение в камере осесимметричное, мы использовали подход, основанный на осредненных уравнениях Рейнольдса, а в качестве модели турбулентности выбрали известную двухпараметрическую  $k - \varepsilon$  модель [57]. При этом параметры турбулентности потока гомогенной смеси (энергия турбулентности и скорость ее диссипации) на входе в камеру сгорания определялись из условий, что интенсивность пульсаций скорости составляет 10 %, а интегральный масштаб турбулентности  $L_t = 1.2$  мм.

Особую сложность при моделировании процессов в гомогенной камере сгорания представляет выбор модели горения. В рамках программы FLUENT мы рассматривали две модели, допускающие применение детальных реакционных механизмов: ламинарная модель, в которой при вычислении источниковых членов в уравнениях для изменения концентраций компонентов используются обычные неосредненные значения параметров (температуры, плотности, молярных долей компонентов), и модель диссипации вихрей [58], в которой учитывается влияние турбулентных пульсаций на скорости химических реакций. Последняя модель предполагает, что смешение происходит на молекулярном уровне и последующие химические реакции протекают в некоторых локальных изолированных областях, занимающих малую часть объема реагирующего газа. Эти области включают мелкие вихревые структуры, размер которых сравним с колмогоровским масштабом. Полагается, что химические реакции протекают в этих мелких структурах, моделируемых как реакторы идеального смешения, которые обмениваются массой и энергией с окружающим нереагирующим газом. При этом для расчета химических превращений в каждом элементарном реакторе его объем и скорость обмена массой между реакторами определяются на основе теории турбулентности [59, 60].

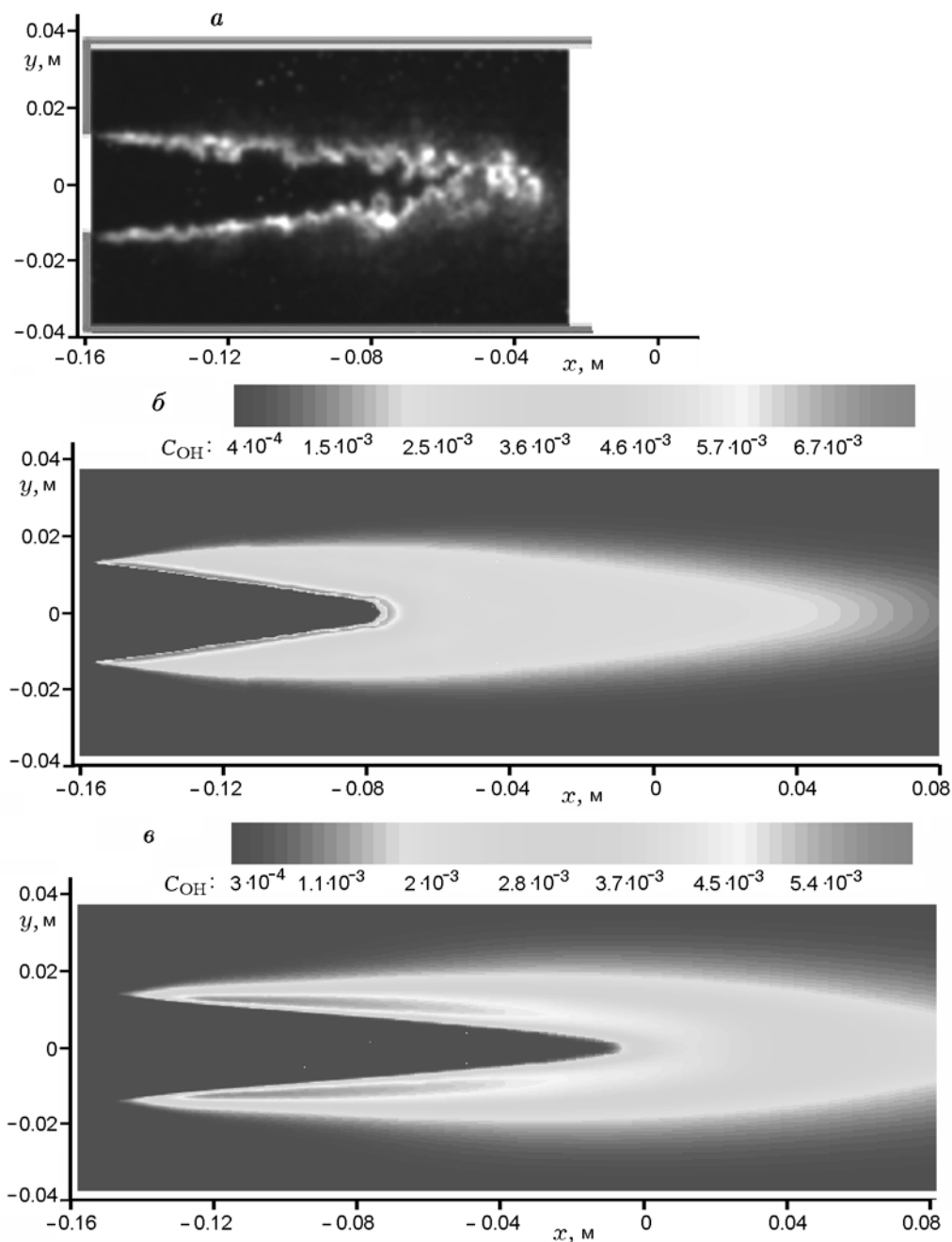


Рис. 7. Измеренное методом лазерно-индуцированной флуоресценции поле светимости радикала OH (а) и рассчитанные с использованием квазиламинарной модели горения (б) и модели диссипации вихрей (в) поля массовой концентрации OH в гомогенной камере сгорания, работающей на синтез-газе ( $\phi = 0.54$ )

Для выбора модели горения, наиболее адекватно описывающей процессы в гомогенной камере сгорания, было проведено сравнение полей концентрации OH, рассчитанных по двум указанным моделям горения, с полем концентрации радикала OH, измеренным в экс-

периментах [23]. Эти поля показаны на рис. 7. Видно, что только квазиламинарная модель горения позволяет получить хорошее соответствие эксперименту. Так, например, относительная осредненная длина ядра струи  $\tilde{L} = L_{jet}/D_{jet}$  ( $D_{jet}$  — диаметр струи, втекающей

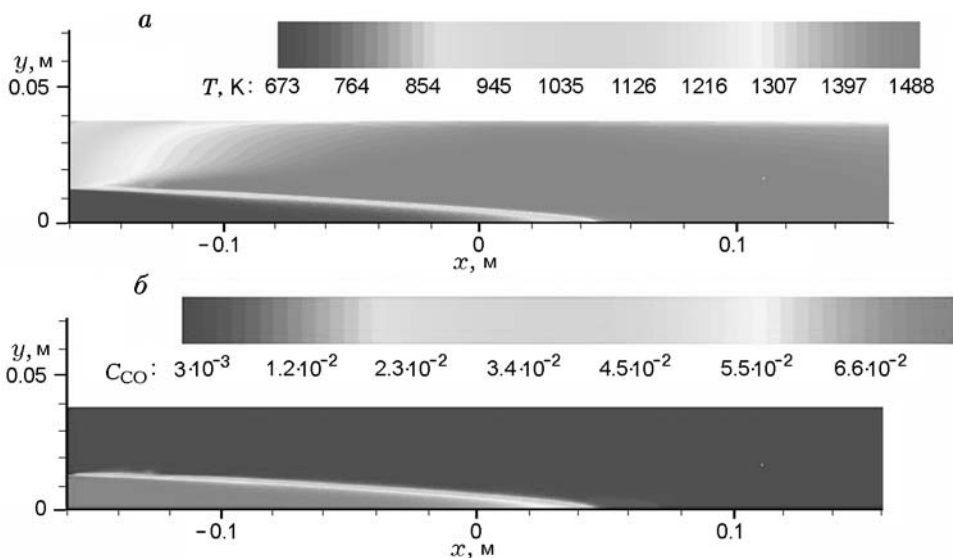


Рис. 8. Поля температуры (а) и массовой концентрации CO (б) в гомогенной камере сгорания, работающей на синтез-газе ( $\phi = 0.33$ ), рассчитанные с использованием кинетической модели данной работы

в камеру), рассчитанная по квазиламинарной модели, составляет 3, а в эксперименте получено значение  $\tilde{L} = 2.8$ . В то же время расчет по модели диссипации вихрей дает длину  $\tilde{L} = 4.7$ . Более того, при работе камеры сгорания на еще более бедных смесях ( $\phi = 0.33$ ) эта модель предсказывает погасание пламени, хотя в эксперименте наблюдается устойчивое горение. Устойчивое горение при  $\phi = 0.33$  дает и квазиламинарная модель. Поэтому все дальнейшие расчеты проводились по квазиламинарной модели горения. Кроме того, следуя рекомендациям [54, 60, 61], для вычисления концентрации NO мы использовали постпроцессорную обработку по методологии программы FLUENT. Как показал предварительный анализ, для бедных смесей синтез-газа с воздухом в ламинарном пламени основной вклад в образование NO дают термический и  $N_2O$  механизмы. Поэтому при постпроцессорной обработке учитывались оба механизма. Суть расчета с использованием постпроцессора заключается в том, что в целях сокращения времени счета концентрацию молекул оксида азота вычисляют на основе решения отдельного кинетического уравнения для мольно-объемной концентрации NO в соответствии с термическим и  $N_2O$  механизмами в каждом узле расчетной сетки. Необходимые для решения данного уравнения значения концентраций атомов O, N, радикалов OH и молекул  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $N_2O$ , а также тем-

пературы берутся из расчета полей указанных параметров при численном моделировании течения реагирующего газа в камере сгорания.

Сравним рассчитанные по модели данной работы концентрации CO и NO с измеренными экспериментально на выходе из камеры сгорания, работающей на обедненной гомогенной смеси синтез-газа с воздухом. Такие измерения были проведены в [23] для той же камеры сгорания (см. рис. 6), но для смеси с  $\phi = 0.33$  и  $H_2 : CO = 1 : 2$ . На рис. 8 представлены поле температуры и поле массовой доли CO ( $C_{CO}$ ) в камере сгорания, определенные по кинетической модели данной работы. Отметим, что рассчитанные поля  $T$  и  $C_{CO}$  имеют вид, характерный для модельных камер сгорания с внезапным расширением, без каких-либо особенностей. Расчетные значения концентраций CO и NO на выходе из камеры сгорания составили 0.0001 и 3.8 ppm (при 15 %  $O_2$ ), что в общем-то неплохо согласуется с экспериментом [23], где измеренные концентрации CO и NO составили 0 и 1.2 ppm соответственно.

Таким образом, можно констатировать, что сжигание ультрабедной гомогенной смеси синтез-газа с воздухом позволяет получить рекордно малые концентрации CO и NO. Однако, как показывают расчеты, продукты сгорания содержат в этом случае и  $N_2O$ , концентрация которого (2.5 ppm) сравнима с концентрацией NO. Следует при этом помнить, что закись

Таблица 2

Рассчитанные значения температуры и концентраций загрязняющих атмосферу компонентов на выходе из гомогенной камеры сгорания при использовании в качестве топлива метана или синтез-газа

Параметр	CH <sub>4</sub> /воздух $\alpha = 1.37$	H <sub>2</sub> /CO/воздух $\alpha = 1.37$	H <sub>2</sub> /CO/воздух $\alpha = 1.577$	H <sub>2</sub> /CO/воздух $\alpha = 2.74$
$T_{exit}$ , К	1 962	2 121	1 963	1 517
NO, ppm [15 % O <sub>2</sub> ]	16.1	370	66.4	0.57
N <sub>2</sub> O, ppm [15 % O <sub>2</sub> ]	0.07	0.27	0.26	0.55
CO, ppm [15 % O <sub>2</sub> ]	137	1 787	459	2.7
CO <sub>2</sub> , ppm [15 % O <sub>2</sub> ]	33 406	58 300	59 108	64 605

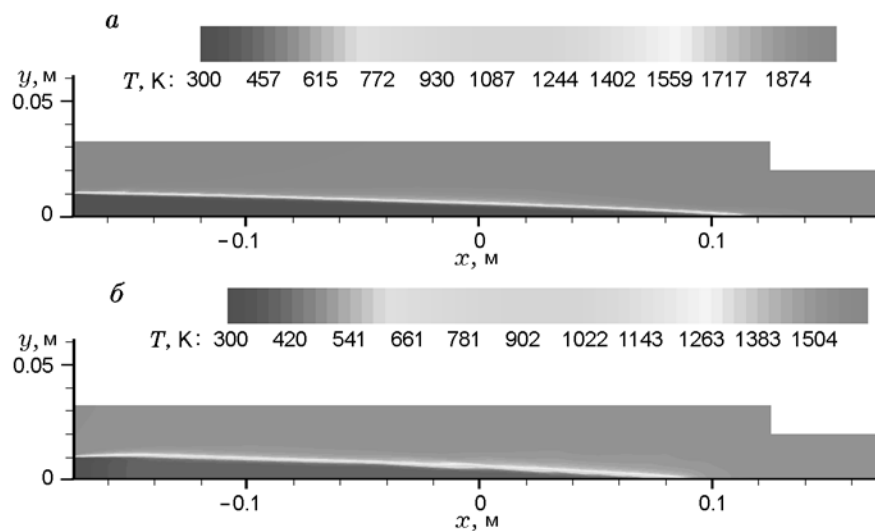


Рис. 9. Рассчитанные поля температуры в модельной гомогенной камере сгорания при использовании в качестве топлива метановоздушной смеси ( $\alpha = 1.37$ ) (а) и смеси синтез-газа (H<sub>2</sub>:CO = 50:50) с воздухом ( $\alpha = 2.74$ ) (б)

азота является ядовитым газом, гораздо более опасным для живых существ, чем NO.

Сравним эмиссионные характеристики гомогенной камеры сгорания при использовании разных топлив: метана и синтез-газа. Конкретный анализ проводился на примере гомогенной камеры сгорания [62]. Эта модельная камера сгорания работала без охлаждения при давлении  $p_0 = 1$  атм и температуре смеси на входе  $T_0 = 300$  К. Камера представляет собой две цилиндрические трубы диаметром 65 и 40 мм, состыкованные между собой. Длина трубы большего диаметра составляла 30 см, а диаметр входного отверстия, по которому в эту тру-

бу подавалась свежая смесь, — 20 мм. Время пребывания в камере  $\tau \approx 32$  мс. Согласно [62] камера, работающая на метане, обеспечивает устойчивое горение обедненной смеси при коэффициенте избытка воздуха  $\alpha = 1.05 \div 1.54$ . Поэтому расчет гомогенного горения метановоздушной смеси проводился при  $\alpha = 1.37$ . Расчет горения смеси синтез-газа (H<sub>2</sub>:CO = 1:1) с воздухом выполнен при нескольких значениях  $\alpha$ . Здесь, как и ранее, оценка эмиссии NO осуществлялась при помощи постпроцессорного счета FLUENT с использованием квазиламинарной модели горения. Результаты расчета представлены в табл. 2, а поля температуры

в случае горения метана при  $\alpha = 1.37$  и в случае горения синтез-газа при  $\alpha = 2.74$  приведены на рис. 9. Видно, что в обоих случаях длина струи свежей смеси примерно одна и та же.

Из табл. 2 видно, что замена метана синтез-газом при  $\alpha = 1.37$  приводит более чем к десятикратному росту эмиссии NO и CO. Однако синтез-газ допускает режим устойчивого горения при вдвое большем значении  $\alpha$  ( $\alpha = 2.74$ ), при котором эмиссия NO и CO мала (не превышает 3 ppm при 15 % O<sub>2</sub>). Заметим, что в случае метановоздушной смеси горение при  $\alpha = 2.74$  реализовать не удается. Таким образом, переход от метана к синтез-газу действительно позволяет осуществлять горение значительно более бедных топливовоздушных смесей в гомогенных камерах сгорания с низкими концентрациями NO и CO. Однако при этом в продуктах сгорания образуется заметное количество N<sub>2</sub>O, сильно токсичного газа. Кроме того, почти в два раза увеличивает выход CO<sub>2</sub>.

Интересно также сравнить эмиссионные характеристики камеры сгорания, работающей на метане и на синтез-газе, в том случае, когда в продуктах сгорания достигается одинаковая температура, т. е. реализуется одинаковая термодинамическая эффективность при использовании такой камеры сгорания в тепловом двигателе. Из результатов такого расчета, представленных в табл. 2, следует, что одинаковое значение  $T_{exit}$  достигается при сжигании метановоздушной смеси с  $\alpha = 1.37$  и смеси синтез-газа с воздухом с  $\alpha = 1.58$ . При этом в случае синтез-газа на выходе из камеры сгорания получены более высокие (в два или более раз) концентрации всех рассматриваемых экологически опасных компонентов, чем при сжигании метановоздушной смеси. В этом случае говорить о преимуществе использования вместо метана синтез-газа в качестве топлива для обеспечения более экологически чистого выхлопа не представляется возможным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана кинетическая модель для описания образования CO, NO и других N-содержащих компонентов при горении метановоздушной смеси и смеси синтез-газа с воздухом. Модель позволяет адекватно описывать экспериментальные профили концентрации NO вдоль фронта ламинарного атмосферного метановоздушного пламени, а также измеренные в бунзеновской горелке поперечные профили

температуры OH, CO и NO. Кроме того, данная кинетическая модель правильно описывает структуру пламени в экспериментальной камере сгорания с гомогенным режимом горения обедненной топливом смеси синтез-газа с воздухом, а также измеренные концентрации CO и NO в выходном сечении камеры. Это удается сделать только при использовании квазиламинарной модели горения. Применение в качестве топлива синтез-газа вместо метана в гомогенной камере сгорания, работающей на обедненной топливом смеси, приводит при одинаковом коэффициенте избытка воздуха к значительному (до 20 раз) увеличению эмиссии CO и NO, а также такого токсичного газа, как N<sub>2</sub>O (до 4 раз), и к заметному (в 1.7 раза) росту концентрации CO<sub>2</sub> в выхлопных газах. Однако при этом удается организовать устойчивое горение при существенно больших значениях коэффициента избытка воздуха, чем в случае с метаном, и получить низкие уровни эмиссии CO и NO (соответственно 2.7 и 0.57 ppm при  $\alpha = 2.74$ ). В то же время при сжигании таких бедных смесей возрастают концентрации N<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> в продуктах сгорания. Поэтому тезис о получении экологически чистого выхлопа при использовании синтез-газа в качестве топлива в гомогенных камерах сгорания при сжигании ультрабедных смесей, часто встречающийся в литературе, не является обоснованным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Warnatz J., Maas U., Dibble R. W. Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulations, Experiments, Pollutant Formation. — Berlin: Springer, 2001.
2. Cheng T. S., Chao Y.-C., Wu D.-C., Yuan T., Lu C.-C., Cheng C.-K., Chang J.-M. Effects of fuel-air mixing on flame structures and NO<sub>x</sub> emissions in swirling methane jet flames // 27th Symp. (Intern.) on Combustion / The Combustion Institute. — 1998. — P. 1229–1237.
3. Cheng T. S., Chao Y.-C., Wu D.-C., Hsu H.-W., Yuan T. Effects of partial premixing on pollutant emissions in swirling methane jet flames // Combust. Flame. — 2001. — V. 125. — P. 865–878.
4. Rortveit G. J., Zepter K., Skreiberg O., Fossum M., Hustad J. E. A comparison of low-NO<sub>x</sub> burners for combustion of methane and hydrogen mixtures // Proc. Combust. Inst. — 2002. — V. 29. — P. 1123–1129.

5. **Schefer R. W., Wicksall D. M., Agrawal A. K.** Combustion of hydrogen-enriched methane in a lean premixed swirl-stabilized burner // *Proc. Combust. Inst.* — 2002. — V. 29. — P. 843–851.
6. **Ren J.-Y., Egolfopoulos F. N., Tsotsis T. T.**  $\text{NO}_x$  emission control of lean methane-air combustion with addition of methane reforming products // *Combust. Sci. Technol.* — 2002. — V. 174, N 4. — P. 181–205.
7. **Zhao D., Yamashita H., Kitagawa K., Arai N., Furuhashi T.** Behavior and effect on  $\text{NO}_x$  formation of OH radical in methane-air diffusion flame with steam addition // *Combust. Flame.* — 2002. — V. 130. — P. 352–360.
8. **Ghoniem A. F., Annaswamy A., Park S., Sobhani Z. C.** Stability and emissions control using air injection and  $\text{H}_2$  addition in premixed combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1765–1773.
9. **Guo H., Smallwood G. J., Liu F., Ju Y., Gulder O. L.** The effect of hydrogen addition on flammability limit and  $\text{NO}_x$  emission in ultra-lean counterflow  $\text{CH}_4/\text{air}$  premixed flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 303–311.
10. **Aida N., Nishijima T., Hayashi S., Yamada H., Kawakami T.** Combustion of lean pre-vaporized fuel-air mixtures mixed with hot burned gas for low- $\text{NO}_x$  emissions over an extended range of fuel-air ratios // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 2885–2892.
11. **Rangel L. P., Fletcher L. M., Pourkashanian M., Williams A.** Fundamental studies of a partial premixed counter-flow combustion system and its effect on  $\text{NO}_x$  emissions // *Combust. Sci. Technol.* — 2006. — V. 178, N 8. — P. 1457–1476.
12. **Landman M. J., Derksen M. A. F., Kok J. B. W.** Effect of combustion air dilution by water vapor or nitrogen on  $\text{NO}_x$  emission in a premixed turbulent natural gas flame: an experimental study // *Combust. Sci. Technol.* — 2006. — V. 178, N 4. — P. 623–634.
13. **Briones A. M., Som S., Aggarwal S.** Effect of multistage combustion on  $\text{NO}_x$  emissions in methane-air flames // *Combust. Flame.* — 2007. — V. 149. — P. 448–462.
14. **Xue H., Aggarwal S. K.**  $\text{NO}_x$  emissions in n-heptane/air partially premixed flames // *Combust. Flame.* — 2003. — V. 132. — P. 723–741.
15. **Sze L. K., Cheung C. S., Leung C. W.** Appearance, temperature, and  $\text{NO}_x$  emission of two increase diffusion flames with different port design // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 144. — P. 237–248.
16. **Naha S., Aggarwal S. K.** Fuel effects on  $\text{NO}_x$  emissions in partially premixed flames // *Combust. Flame.* — 2004. — V. 139. — P. 90–105.
17. **Day M. S., Bell J. B., Gao X., Glarborg P.** Numerical simulation of nitrogen oxide formation in lean premixed turbulent  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33. — P. 1591–1599.
18. **Watanabe H., Yamamoto J., Okazaki K.**  $\text{NO}_x$  formation and reduction mechanisms in staged  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  combustion // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158. — P. 1255–1263.
19. **Biagioli F., Güthe F.** Effect of pressure and fuel-air unmixedness on  $\text{NO}_x$  emissions from industrial gas turbine burners // *Combust. Flame.* — 2007. — V. 151. — P. 274–288.
20. **Griebel P., Bombach R., Inauen A., Schären R., Schenker S., Siewert P.** Flame characteristics and turbulent flame speeds of turbulent, high-pressure, lean premixed methane/air flames // *Proc. of ASME Turbo Expo 2005: Power for Land, Sea, and Air, 2005, Reno-Tahoe, Nevada, USA.* — GT2005-68565.
21. **Ведешкин С. К., Свердлов Е. Д.** Организация низкоэмиссионного сжигания газа в газотурбинных установках // *Теплоэнергетика.* — 2005. — № 11. — С. 10.
22. **Frassoldati A., Cuaci A., Faravelli T., et al.** Experimental and modeling study of a low  $\text{NO}_x$  combustor for aero-engine turbofan // *Combust. Sci. Technol.* — 2009. — V. 181, N 3. — P. 483–495.
23. **Daniele S., Jansohn P., Boulouchos K.** Flash-back propensity of syngas flames at high pressure: diagnostic and control // *Proc. of ASME Turbo Expo 2010: Power for Land, Sea and Air, June 14–18, 2010, Glasgow, UK.* — GT2010-23456.
24. **Wilhelm D. J., Simbeck D. R., Karp A. D., Dickenson R. L.** Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook // *Fuel Proces. Technol.* — 2001. — V. 71. — P. 139–148.
25. **Chaos M., Dryer F. L.** Syngas combustion kinetics and applications // *Combust. Sci. Technol.* — 2008. — V. 180, N 6. — P. 1053–1096.
26. **Deminsky M., Jivotov V., Potapkin B., Rusanov V.** Plasma-assisted production of hydrogen from hydrocarbons // *Pure Appl. Chem.* — 2002. — V. 74, N 3. — P. 413–418.
27. **Lutz A. E., Bradshaw R. W., Bromberg L., Rabinovich A.** Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2004. — V. 29, N 8. — P. 809–816.
28. **Fridman A., Kennedy L.** *Plasma Physics and Engineering.* — N.Y.: Taylor&Francis, 2004.
29. **Miller J. A., Bowman C. T.** Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1989. — V. 15, N 4. — P. 287–338.
30. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Jr., Gardiner W. C., Lissianski J., Qin Z.** GRI-Mech 3.0. — [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/version30/text30.html](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/version30/text30.html).
31. **Даутов Н. Г., Старик А. М.** К вопросу о выборе кинетической схемы при объемной реакции

- горения метана с воздухом // Кинетика и катализ. — 1997. — Т. 38, № 2. — С. 207–230.
32. **Konnov A. A.** Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5. — <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, 2000.
  33. **Lebedev A. B., Secundov A. N., Starik A. M., Titova N. S., Schepin A. M.** Modeling study of gas-turbine combustor emission // Proc. Combust. Inst. — 2009. — V. 32, N 2. — P. 2941–2947.
  34. **Козлов В. Е., Лебедев А. Б., Секундов А. Н., Старик А. М., Титова Н. С.** Применение реакторных моделей для расчета эмиссионных характеристик диффузионных и гомогенных камер сгорания // Экологические проблемы авиации / под ред. Ю. Д. Халецкого. — М.: Торус Пресс, 2010. — С. 321–338.
  35. **Fenimore C. P.** Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames // 13th Symp. (Intern.) on Combustion/The Combustion Inst. — 1971. — P. 373–379.
  36. **Matle P. C., Pratt D. T.** Measurement of atomic oxygen and nitrogen oxides in jet-stirred combustion // 15th Symp. (Intern.) on Combustion/The Combustion Inst. — 1975. — P. 1061–1070.
  37. **Starik A. M., Kozlov V. E., Titova N. S.** On the influence of singlet oxygen molecules on the speed of flame propagation in methane-air mixture // Combust. Flame. — 2010. — V. 157, N 2. — P. 313–327.
  38. **Старик А. М., Титова Н. С., Шарипов А. С., Козлов В. Е.** О механизме окисления синтез-газа // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 3–19.
  39. **Кулешов П. С., Старик А. М., Титова Н. С.** Кинетика окисления и горения метана и пропана // Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения / под ред. А. М. Старика. — М.: Торус Пресс, 2011. — С. 53–87.
  40. **Fernandez A., Goumri A., Fontijn A.** Kinetics of the reactions of  $N(^4S)$  atoms with  $O_2$  and  $CO_2$  over wide temperatures ranges // J. Phys. Chem. A. — 1998. — V. 102, N 1. — P. 168–172.
  41. **Hack W., Hoyermann K., Wagner H. G.** The reaction of  $NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$  with  $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$  as an  $HO_2$ -source // Intern. J. Chem. Kinet. — 1975. — V. 7. — P. 329.
  42. **Tsang W., Herron J. T.** Chemical kinetic data base for propellant combustion. I. Reactions involving  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HNO$ ,  $HNO_2$ ,  $HCN$  and  $N_2O$  // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1991. — V. 20, N 4. — P. 609–663.
  43. **Заслонко И. В., Тереза А. М., Кулиш О. Н., Желдаков Д. Ю.** Кинетические аспекты снижения уровня окиси азота в продуктах горения с помощью добавок аммиака ( $DeNO_x$ ) // Хим. физика. — 1992. — Т. 11, № 11. — С. 1491–1517.
  44. **Бочков М. В., Ловачев Л. А., Четверушкин Б. Н.** Химическая кинетика образования  $NO_x$  при горении метана в воздухе // Математическое моделирование. — 1992. — Т. 4, № 9. — С. 3–36.
  45. **Kantak M. V., de Manrique K. S., Aglave R. H., Hesketh R. P.** Methylamine oxidation in a flow reactor: mechanism and modeling // Combust. Flame. — 1997. — V. 108. — P. 235–265.
  46. **Weibring G., Zellner R.** Chemistry in plumes of high-flying aircraft with  $H_2$  combustion engines: a modeling study // Ann. Geophys. — 1994. — V. 12, N 5. — P. 403–408.
  47. **Slack M. W., Grillo A. R.** Shock tube investigation of methane-oxygen ignition sensitized by  $NO_2$  // Combust. Flame. — 1981. — V. 40. — P. 155–172.
  48. **Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание / под ред. В. П. Глушко. — М.: Наука, 1978.
  49. **Goos E., Burcat A., Ruscic B.** Ideal gas thermochemical database with updates from active thermochemical tables. — <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics>; date. mirrored at: <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>; date.
  50. **Konnov A. A., Dyakov I. V., de Ruycck J.** Probe sampling measurements and modeling nitric oxide formation in methane-air flames // Combust. Sci. Technol. — 2001. — V. 169, N 1. — P. 127–153.
  51. **Nguyen Q. V., Dibble R. W., Carter C. D., Fiechtner G. J., Barlow R. S.** Raman-LIF measurements of temperature, major species, OH and NO in a methane-air Bunzen flame // Combust. Flame. — 1996. — V. 105. — P. 499–510.
  52. **Van Maaren A., de Goey L. P. H.** Laser doppler thermometry in flat flames // Combust. Sci. Technol. — 1994. — V. 99, N 1. — P. 105–118.
  53. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A., Coltrin M. E., Grcar J. F., Meeks E., Moffat H. K., Lutz A. E., Dixon-Lewis G., Smooke M. D., Warnatz J., Evans G. H., Larson R. S., Mitchell R. E., Petzold L. R., Reynolds W. C., Caracotsios M., Steward W. E., Glarborg P., Wang C., Adigun O., Houf W. G., Chou C. P., Miller S. F., Ho P., Young D. J.** CHEMKIN Release 4.0. — Reaction Design, Inc., San Diego, CA, 2004.
  54. **ANSYS FLUENT User's Guide, Version 12.** — ANSYS Inc., January 2009.
  55. **Bowman C. T., Hanson R. K., Davidson D. F., Gardiner W. C., Lissianski V., Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Goldenberg M.** GRI-Mech 2.11. — [http://www.me.berkeley.edu/~gri\\_mech/new21/version21/text21.html](http://www.me.berkeley.edu/~gri_mech/new21/version21/text21.html).
  56. **Giacomazzi E., Cecerel D., Donato F., Picchial F. R., Arcidiaconol N., Daniele S.,**



- Jansohn P.** LES analysis of a syngas turbulent premixed dump-combustor at 5 bar // Intern. Conf. on Processes and Technologies for a Sustainable Energy, Ischia, June 27–30, 2010.
57. **Launder B. E., Spalding D. B.** Lectures in mathematical models of turbulence. — London: Acad. Press, 1972.
58. **Magnussen B. F.** On the structure of turbulence and a generalized eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow // 19th AIAA Meeting, St. Louis, 1981.
59. **Gran I. R., Magnussen B. F.** A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. Part 2. Influence of combustion modeling and finite-rate chemistry // Combust. Sci. Technol. — 1996. — V. 119, N 1. — P. 191–217.
60. **Habibi A., Merci B., Heynderickx G. J.** Multiscale modeling of turbulent combustion and  $\text{NO}_x$  emission in steam crackers // AIChE Journal. — 2007. — V. 53, N 9. — P. 2384–2398.
61. **De Pascale A., Fussi M., Peretto A.** Numerical simulation of biomass derived syngas combustion in a swirl flame combustor // Proc. of ASME Turbo Expo 2010: Power for Land, Sea and Air, June 14–18, 2010, Glasgow, UK. — GT2010-22791.
62. **Nguyen Q. V., Edgar B. L., Dibble R. W., Gulati A.** Experimental and numerical comparison of extractive and in situ laser measurements of non-equilibrium carbon monoxide in lean-premixed natural gas combustion // Combust. Flame. — 1995. — V. 100. — P. 395–406.

*Поступила в редакцию 15/V 2012 г.,  
в окончательном варианте — 26/IX 2012 г.*

---