

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

Филимонова Елена Александровна

**КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ, КОНВЕРСИИ ОКСИДОВ АЗОТА И
УГЛЕВОДОРОДОВ, СТИМУЛИРОВАННЫХ
НАНОСЕКУНДНЫМИ РАЗРЯДАМИ**

01.04.08 - физика плазмы

**Диссертация на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук**

Москва 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1 СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ НА ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	23
1.1 Необходимость очистки воздуха и продуктов сгорания от оксидов азота, серы и летучих органических соединений. Плазменные способы очистки.....	23
1.2 Газоразрядные реакторы для конверсии NO_x и углеводородов.....	29
1.3 Моделирование физико-химических процессов для целей газофазной очистки. Сравнительный анализ физических моделей.....	35
1.4 Сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования конверсии NO в NO_2 в присутствии углеводородов в низкотемпературном плазменном реакторе	46
1.5 Особенности удаления летучих органических соединений с помощью плазмы.....	57
1.6 Проблемы организации горения углеводородных топлив в реальных устройствах с учетом современных требований к экономии топлива и уменьшению токсичности выхлопа. Стратегия низкотемпературного горения.	67
1.7 Разряды для инициации воспламенения и управления горением в двигателе внутреннего сгорания.....	73
1.8 Численные методы исследования горения в компрессионном двигателе.....	79
1.9 Основные выводы для формулировки задач.....	85
Глава 2 МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ.....	89
2.1 Основные положения для создания модели химической кинетики. Особенности химического кинетического механизма горения.....	89
2.2 Тестовые расчеты.....	92
2.2.1 Эксперименты на ударных трубах.....	93
2.2.2 Многостадийное воспламенение. Горение ацетальдегида.....	95
2.2.3 Особенности воспламенения при высоких давлениях.....	97
2.2.4 Ламинарная скорость волны горения	101
2.3 Эмиссия оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру сгорания газотурбинной установки.....	102
2.3.1 Особенности моделирования.....	102
2.3.2 Описание численной модели.....	103
2.3.3 Обсуждение результатов.....	104

2.3.4	Кинетический анализ образования оксидов азота.....	108
2.3.5	Сравнение с экспериментом.....	111
2.4	Механизм хеми-ионизации при воспламенении метано-кислородной смеси.....	113
2.4.1	Описание эксперимента.....	114
2.4.2	Механизм хеми-ионизации и эволюция электронной плотности.....	115
2.4.3	Источники возникновения голубого свечения при воспламенении метан-кислородной смеси.....	119
2.5	Выводы по Главе 2.....	122
Глава 3 МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ.....		124
3.1	Модель газофазного химического реактора для удаления токсичных примесей на основе периодического наносекундного разряда.....	124
3.1.1	Иерархия времен физико-химических процессов и основные приближения.....	124
3.1.2	Модель взаимодействующих каналов. Основные уравнения.....	127
3.1.3	Программная реализация модели газофазного химического реактора – RADICAL	130
3.2	Модель химического реактора сжатия для задач воспламенения в компрессионном двигателе с инициацией неравновесной плазмой разряда.....	134
3.2.1	Модель физико-химических процессов в рабочем объеме цилиндра компрессионного двигателя	135
3.2.2	Конверсия природного газа в химическом реакторе сжатия. Тестирование модели.....	139
3.3	Выводы по Главе 3.....	143
Глава 4 ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА И СЕРЫ В ГАЗОФАЗНОМ ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ.....		145
4.1	Удаление оксидов азота из продуктов сгорания метана.....	145
4.1.1	Особенности химической кинетики удаления NO_x в коронном разряде.....	146
4.1.2	Влияние различных параметров на конечный результат конверсии.....	152
4.2	Сравнительное моделирование удаления NO_x и SO_2 из загрязненных газов с использованием импульсно-периодического коронного и барьерного разрядов.....	154
4.2.1	Типы реакторов.....	156
4.2.2	Результаты моделирования для дизельного выхлопа.....	158
4.2.3	Результаты моделирования для продуктов сгорания метана.....	165
4.2.4	Результаты моделирования для загрязненного воздуха.....	168
4.2.5	Сравнительный анализ.....	170

4.3	Выводы по Главе 4.....	171
Глава 5 КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ОКСИДОВ АЗОТА.....		173
5.1	Влияние пропилена и этилена на конверсию NO_x в синтетическом дизельном выхлопе.....	173
5.1.1	Описание эксперимента и особенностей моделирования.....	173
5.1.2	Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными.....	177
5.1.3	Особенности газофазной кинетики окисления NO в присутствии углеводородов	182
5.2	Моделирование конверсии нафталина в биогазе.....	194
5.2.1	Описание эксперимента и особенностей моделирования.....	194
5.2.2	Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными.....	200
5.2.3	Влияние ион-молекулярных реакций и электрон-ионной рекомбинации на удаление нафталина.....	206
5.3	Выводы по Главе 5	212
Глава 6 ЭФФЕКТ ВОЗДЕЙСТВИЯ РАЗРЯДА НА МНОГОСТАДИЙНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ.....		214
6.1	Моделирование воздействия разряда.....	215
6.2	Авто-воспламенение пропано-воздушной смеси при низких начальных температурах	217
6.3	Изменение химического кинетического механизма под воздействием разряда. Влияние первичных радикалов на многостадийное воспламенение.....	221
6.4	Изменение поведения отрицательного температурного коэффициента под воздействием электрического разряда.....	224
6.5	Связь между удельным энерговыделением и уменьшением отрицательного температурного коэффициента.....	227
6.6	Выводы по Главе 6.....	230
Глава 7 УПРАВЛЕНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕМ В КОМПРЕССИОННОМ ДВИГАТЕЛЕ С ГОМОГЕННОЙ СМЕСЬЮ С ПОМОЩЬЮ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ РАЗРЯДА.....		233
7.1	Расчет нагрева и концентраций химически активных частиц при воздействии разряда на инжектируемую массу газа.....	234
7.2	Кинетический анализ различных режимов воспламенения.....	237
7.2.1	Выбор оптимального момента включения разряда.....	237

7.2.2 Причина селективности момента воздействия разряда.....	242
7.3 Связь удельного энерговклада с различными характеристиками горения.....	244
7.3.1 Влияние удельного энерговклада на задержку воспламенения.....	244
7.3.2 Чувствительность процесса воспламенения, инициированного разрядом, к составу и начальной температуре подогрева смеси.....	246
7.4. Анализ промежуточных и конечных продуктов горения и окисления.....	248
7.4.1 Влияние удельного энерговклада на концентрацию CO, несгоревших углеводородов и NO _x	249
7.4.2 Влияние NO, образующегося в разряде, на концентрацию NO _x в выхлопе двигателя.....	252
7.5 Выводы по Главе 7.....	257

Глава 8 ФОРМИРОВАНИЕ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В ПРОПАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ С НЕОДНОРОДНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКТИВНОСТЬЮ, ИНИЦИИРУЕМОЙ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ В КОМПРЕССИОННОМ ДВИГАТЕЛЕ.....

259	259
8.1 Основные положения и уравнения в модели распространения волны горения.....	259
8.2 Оценка температуры и концентраций химически активных частиц в зоне, активированной разрядом.....	263
8.2.1 Способ создания активированной зоны.....	263
8.2.2 Расчет начальных концентраций первичных активных частиц в канале одиночного стримера за один импульс.....	266
8.2.3 Расчет концентраций первичных активных частиц и нагрева газа в стримерном канале в многоимпульсном режиме.....	268
8.2.4 Оценка концентраций и средней температуры в активированной зоне.....	270
8.2.5 Время задержки воспламенения и формирование волны горения для двух подходов к расчету состава смеси в стримерном канале.....	273
8.3 Время задержки воспламенения для различных условий инициации разряда.....	275
8.3.1 Время задержки воспламенения при фиксированном угле поворота коленвала....	276
8.3.2 Время задержки воспламенения в зависимости от удельного энерговклада в стримерный канал для разных моментов инициации разряда.....	283
8.4 Распространение волны горения, инициируемое разрядом.....	286
8.4.1 Различные режимы горения.....	286
8.4.2 Сравнение режимов распространения волны горения для разных моментов инициации разряда.....	292

8.5 Выводы по Главе 8.....	297
Заключение.....	299
Благодарности.....	304
Приложение А КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ КОНВЕРСИИ, ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ В КАЧЕСТВЕ ТОПЛИВА МЕТАН, ЭТАН И ПРОПАН.....	305
Приложение Б СХЕМА РЕАКЦИЙ ДЛЯ C_2H_4 И C_3H_6 С РАДИКАЛОМ OH ДЛЯ КОНВЕРСИИ NO.....	308
Список работ, опубликованных по теме диссертации.....	309
Список использованных источников.....	315

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение атмосферы выбросами промышленных установок и двигателей внутреннего сгорания вызывает большую озабоченность из-за угрозы здоровью человека и окружающей среде. В общем балансе выбросов транспортные средства представляют наиболее существенный источник загрязнения. По сравнению с самолетами, морским и железнодорожным транспортом загрязнения на автострадах дают основную долю выбросов, особенно это касается углеводородов, оксида углерода и оксидов азота. В Европе на долю автомобилей приходится 33% выбросов NO_x из 58%, 27% CO из 30%, 13% несгоревших углеводородов из 18%, приходящихся на весь транспортный сектор [1]. Если к этим выбросам добавить загрязнения (в том числе в виде частиц размером в несколько микрон), которые возникают из-за изнашиваемости покрытий автомобильных дорог, шин и т.д., то получается, что именно автомобили в большей степени ухудшают качество воздуха. Автотранспорт потребляет 72% топлива по сравнению, например, с железнодорожным, на который приходится лишь 5.3% [1]. В связи с этим в развитых странах разрабатывают программы, стратегии и принимают соответствующие законы, чтобы уменьшить нагрузку транспорта на окружающую среду и климат с целью улучшения здоровья людей. Очень важным считается найти эффективные пути для достижения этих целей.

Возможны два подхода для снижения вредных выбросов в отработавших газах автомобилей и теплоэлектростанций: 1) очистка отработавших газов различными способами, и 2) эффективная организации горения в камере сгорания. Использование низкотемпературной плазмы для контроля загрязнения воздуха может быть общим способом для обоих подходов. В последние 10-20 лет широко исследуются возможности наносекундных импульсных разрядов обеспечить необходимый уровень конверсии токсичных примесей в загрязненном воздухе и продуктах сгорания, а также обеспечить стабильное воспламенение и горение обедненных смесей в двигателе внутреннего сгорания в пограничных режимах.

Актуальность работы

Повышенный интерес к плазме, создаваемой наносекундными разрядами, связан с получением высокоэнергетических электронов с энергией 5-10эВ и их способностью нарабатывать химически активные частицы при столкновении с молекулами основного газа, при этом газовая температура остается значительно ниже температуры электронов. Степень ионизации такой плазмы – 10^{-6} - 10^{-5} . Сами разрядные системы представляют собой не только лабораторные установки, но и имеют компактные промышленные прототипы. Необходимость практического применения разрядных устройств требует глубокого понимания физико-химических процессов, происходящих не только непосредственно в разряде, но и в самом объекте исследования, в котором создается плазма. Численное моделирование воздействия неравновесной плазмы газового

разряда на химически активные среды является очень важным инструментом для построения детального кинетического механизма с целью понимания, управления и оптимизации процессов по различным параметрам, в зависимости от конкретной задачи. При этом следует учитывать, что при давлениях порядка атмосферы и выше наносекундный разряд имеет многоканальную, стримерную природу. В результате эти разряды создают неоднородное распределение компонентов смеси как из-за наличия стримерных каналов, и также из-за многоимпульсного режима подачи энергии. Ширина импульса напряжения (тока) составляет десятки наносекунд. Частота следования импульсов – от нескольких герц до нескольких мегагерц. Несмотря на то, что время воздействия головы стримера меньше одной наносекунды, высокое приведенное электрическое поле приводит к эффективной наработке химически активных частиц в канале стримера электронным ударом. В разделе 1.3 приведено расширенное описание наносекундного разряда.

Несмотря на значительный прогресс в понимании процессов плазменной очистки с использованием импульсных газоразрядных устройств, в настоящее время отсутствует адекватное описание всей совокупности исследуемых явлений. В плазменно-стимулированном горении остается много пробелов, связанных с особенностями окисления углеводородов. Разряды стримерного типа имеют временную и пространственную дискретность в подводе энергии к газу, который прокачивается через плазмохимический реактор или находится в закрытом объеме. Аналитические модели малоперспективны в отношении решения самосогласованной задачи, объединяющей электрические, газодинамические и химические процессы. Поэтому основное внимание уделяется созданию численных моделей, которые, однако, также не всегда охватывают физико-химические явления в полной мере.

В настоящее время существуют разные уровни в описании систем с газоразрядным воздействием. Выбор полноты описания процесса диктуется поставленной задачей. Далеко не всегда стандартные программные средства и кинетические схемы реакций для различных смесей могут быть использованы, их функции, как правило, ограничены, кроме того, изменение программного кода невозможно. Однако, собственные программные средства и кинетические схемы дают более широкие возможности их модификации для решения актуальных задач и позволяют получить новые, значимые результаты.

Например, расчет состава газа в результате конверсии, инициируемой разрядом, требует учета большого числа реакций, количество которых может составлять несколько сотен и даже тысяч. Особенности такого типа задач накладывают определенные условия на выбор реакций. Химический состав среды изменяется как в результате единичного воздействия разряда, так и в результате изменения фона из-за импульсно-периодического характера введения энергии в разрядную камеру. Список реагентов должен включать в себя компоненты фонового газа и

стримерных каналов, а также продукты их последующих взаимодействий. При создании конкретной кинетической схемы необходимо проводить предварительный анализ степени влияния компонентов и реакций на кинетику конверсии примесей или окисления и горения углеводородов, и оставлять наиболее важные реакции, т.е. создавать редуцированные схемы, иначе процесс вычисления займет много времени, а результат расчета будет сложно анализировать. Тем более это важно, если химическая кинетика включается в полной мере в газодинамические уравнения. Поэтому создание комплекса, состоящего из базы данных химических реакций, и соответствующих программ по созданию укороченных кинетических схем, программ для расчета состава и анализа важности тех или иных процессов, является актуальной задачей. Такой комплекс позволяет создавать кинетические схемы для разных задач.

С другой стороны, как правило, плазмохимические реакторы для очистки газов на основе стримерных наносекундных разрядов имеют вид объема разной конфигурации, через который прокачивается газ. Далеко не всегда программными средствами можно точно воспроизвести вид реактора, решая при этом задачу определения состава газа после обработки разрядом. Однако учитывать дискретность подвода энергии (импульсно-периодический режим) и пространственную неоднородность по составу, связанную с наличием стримерных каналов, которые расширяются в результате диффузии, необходимо. Поэтому создание адекватной модели плазмохимического реактора, описывающей процесс конверсии в реакторах различной конфигурации, является насущной задачей.

Одна из основных проблем технологий, использующих стримерные наносекундные разряды для очистки дизельного выхлопа от окислов азота, состоит в уменьшении потребляемой мощности. К промышленному выпуску плазмохимических систем очистки дизельного выхлопа можно будет перейти, лишь сократив энергетические затраты на электропитание этих систем до 3% мощности двигателя. В современных опытных устройствах эти затраты превышают 4-5%. Энергетическая эффективность очистки во многом зависит от организации разряда и эффективности химических реакций. Добавление примесей углеводородов существенно увеличило эффективность конверсии NO в NO₂. Однако присутствие углеводородов изменяет механизм окисления оксидов азота. И не все реакционные каналы известны. Поэтому необходимо совершенствование кинетической схемы низкотемпературного окисления NO.

Но более перспективным направлением снижения оксидов азота в отработавших газах сейчас считается оптимизация процессов горения в камере сгорания двигателя с использованием стратегии низкотемпературного горения (Low temperature combustion (LTC) strategies). Главным фактором такой оптимизации считается использование бедных смесей в компрессионном двигателе с гомогенной или стратифицированной по температуре и степени обогащения топливно-воздушной смеси. Однако, в такой смеси возникают трудности воспламенения и распространения

пламени. Для стабилизации горения (отсутствие пропусков воспламенения от цикла к циклу) исследуются несколько видов плазмы, например, плазма, создаваемая лазером, или наносекундным разрядом. С помощью разрядов можно управлять воспламенением. На развитие воспламенения влияет момент (угол поворота коленвала) включения разряда относительно верхней мертвой точки (ВМТ).

В стратегии низкотемпературного горения предполагается использовать химические свойства самой топливно-воздушной смеси. Поскольку многие углеводороды, которые используются в качестве топлива, обладают свойством многостадийного воспламенения, то понимание того, как разряд влияет на проявление этого свойства во время сжатия смеси в цилиндре двигателя, является очень актуальной, не решенной до сих пор задачей. Необходимо восполнить пробел в области изучения влияния плазмы на протекание низкотемпературной стадии горения в двигателе внутреннего сгорания.

Однако использование неравновесной плазмы разряда в двигателе внутреннего сгорания может привести к дополнительной наработке нетермических оксидов азота, особенно в случае обедненного топлива, содержащего избыточное количество кислорода по сравнению со стехиометрическим составом. Эта нерешенная до конца проблема сдерживает применение такого типа разрядов в двигателе. Поэтому важно ответить на вопрос, при каких условиях и какой тип разряда подходит для замены свечи зажигания при использовании обедненного топлива. Также важно понять влияние разряда на другие составляющие выхлопа: оксиды углерода и несгоревшие углеводороды.

Особенностью стримерных разрядов является пространственная неоднородность плазмы, и временная зависимость вложенной в смесь энергии, как от формы импульса напряжения, так и от количества импульсов. Для решения задачи о воспламенении и формировании волны горения в 1D или 2D приближении необходимо выработать подходы к описанию активированной разрядом области в реальном устройстве. В настоящее время создание численной модели с учетом многоимпульсного и многоканального режима работы разряда представляет собой сложную и нерешенную до сих пор проблему. Однако, даже создание упрощенной модели активированной разрядом области позволит использовать ее в 2D и 3D моделях.

Известно, что при определенных условиях в двигателе могут развиваться разные сценарии горения: дефлаграционное горение, режим перехода дефлаграционного горения в последовательное распространение волн авто-воспламенения от фронта пламени, режим возникновения волны авто-воспламенения от стенки цилиндра, движущейся навстречу основной волне горения. Режимы с авто-воспламенением сопровождаются большими колебаниями давления, которые могут привести к повреждению двигателя или нежелательному аудио шуму. При дефлаграционном горении скорость фронта волны горения порядка 10-30 м/с, при авто-

воспламенении скорость фронта достигает 1600 м/с. Особенно это важно для смесей с высоким цетановым числом, или как их еще называют, смеси, чувствительные к коэффициенту избытка топлива. Повышенная химическая реактивность таких смесей связана с наличием у топлива низкотемпературной стадии окисления и стадии окисления при промежуточных температурах, которые сопровождаются выделением тепла. Воздействие наносекундного разряда на эти стадии может привести к разным сценариям горения. Как влияет разряд на формирование разного типа волн горения пока мало исследовано. Этот вопрос вообще ранее не изучался численно, путем моделирования. Кроме того, необходимо учесть, что давление в камере сгорания меняется в результате движения поршня. Обычно при изучении горения для условий двигателя внутреннего сгорания рассматривают распространение волны горения в условиях постоянного объема.

Цель и задачи исследования

Исходя из актуальности описанных выше проблем, была поставлена следующая **цель**:

Разработать теоретические положения кинетических механизмов процессов конверсии токсичных примесей, воспламенения и горения при инициации неравновесной плазмой наносекундных разрядов в топливных смесях и продуктах сгорания. Для этого необходимо решить ряд задач:

1. Исследовать влияние наносекундного разряда на удаление NO_x в загрязненном воздухе и продуктах сгорания, а также на конверсию углеводородов в различных смесях. Для этого создать программный комплекс, состоящий из базы данных химических реакций, управляющих компьютерных программ и программ по расчету состава смеси.
2. Создать математическую и численную модель газофазного химического реактора для удаления токсичных примесей с помощью наносекундного импульсно-периодического разряда.
3. Создать численную модель химического реактора сжатия, в котором воспламенение инициируется неравновесной плазмой.
4. Исследовать влияние наносекундного разряда на многостадийное воспламенение углеводородо-воздушных смесей, включая отрицательный температурный коэффициент полной скорости окисления смеси.
5. Исследовать влияние неравновесной плазмы на процессы воспламенения в химическом реакторе сжатия (аналог компрессионного двигателя) с учетом особенностей низкотемпературного окисления углеводородов.
6. Определить степень влияния неравновесной плазмы на состав продуктов сгорания в компрессионном двигателе с гомогенной смесью.

7. Предложить подход для определения состава и нагрева активированной области, созданной высокочастотным коронным разрядом в химическом реакторе сжатия.
8. Исследовать роль низкотемпературного окисления углеводородов на распространение фронта пламени, инициированного высокочастотным коронным разрядом в химическом реакторе сжатия, с учетом изменения давления в цилиндре за счет сжатия.

Таким образом, если обобщить все задачи, то можно сказать, что необходимо выявить основные принципы эффективного использования химических свойств самой смеси для целей конверсии токсичных примесей и организации горения в компрессионном двигателе при инициации наносекундным разрядом. Конечным результатом должно быть уменьшение энергозатрат на удаление токсичных примесей в продуктах сгорания, а для горения под эффективностью подразумевается оптимальное применение неравновесной плазмы в компрессионном двигателе для стабильного горения (без пропусков воспламенения), чтобы потенциально устранить необходимость использования дорогостоящих систем последующей обработки выхлопных газов.

Новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые показано, что наносекундный разряд: 1) не подавляет, а стимулирует развитие и увеличивает интенсивность холодного пламени; 2) уменьшает немонотонное окисление смеси с ростом начальной температуры, вплоть до подавления отрицательного температурного коэффициента скорости окисления.
2. Разработана модель химического реактора сжатия (аналог компрессионного двигателя) с инициацией воспламенения неравновесной плазмой разряда.
3. Предложен способ организации горения в компрессионном двигателе с помощью воздействия неравновесной плазмы разряда на бедную смесь с учетом стадии низкотемпературного выделения тепла (стадия холодного пламени) или выделения тепла при промежуточных температурах. Разряд непосредственно смесь не воспламеняет, а лишь подталкивает начало этих стадий и способствует более быстрому их протеканию. Смесь воспламеняется за счет сжатия.
4. Предложены рекомендации организации горения в бедной смеси с помощью разряда для сокращения в выхлопе CO и несгоревших углеводородов (УНС) и незначительного увеличения концентрации NO_x (за счет нетермических) по сравнению с термическими NO_x в компрессионном двигателе.
5. Впервые показано, что значительное влияние высокочастотного коронного разряда на воспламенение и режим распространения волны горения в компрессионном двигателе

объясняется стимуляцией кинетического механизма окисления при низких и промежуточных температурах и зависит от удельного энерговклада в стримерный канал и момента инициации разряда относительно верхней мертвой точки. Необходимо рассматривать влияние энерговклада в стример с учетом структуры активированной зоны, созданной стримерными каналами.

6. Разработан метод учета дискретного по времени и пространству образования реагентов, связанного с многоканальной структурой наносекундного разряда. Метод применен для создания модели реактора для удаления токсичных примесей, и расчета состава и нагрева области, активированной высокочастотным коронным разрядом в компрессионном двигателе.
7. Построена кинетическая химическая модель конверсии NO_x в продуктах сгорания дизельного двигателя, содержащих в качестве добавок C_2H_4 и C_3H_6 при инициации процесса наносекундным разрядом.
8. Показана важная роль возбужденных молекул азота в разложении нафталина в биогазе при инициации наносекундным разрядом, а также необходимость учета ион-молекулярных, электрон-ионных реакций и диссоциативной рекомбинации.

Таким образом, разработка многофункциональной кинетической модели, включающей широкий спектр разнообразных реакций, и создание численных моделей газофазного химического реактора для удаления или конверсии токсичных примесей и химического реактора сжатия, в которых происходит активация смеси импульсно-периодическим наносекундным разрядом, позволило решить широкий круг задач по низкотемпературному окислению NO_x , конверсии различных токсичных веществ (оксидов азота, оксидов серы, формальдегида, этилена, нафталина и др.) и горению в смесях, содержащих компоненты воздуха и углеводороды. Полученная энергетическая эффективность конверсии была в хорошем соответствии с экспериментальными результатами.

Впервые исследована роль импульсно-периодического наносекундного стримерного разряда в процессах воспламенения и горения в гибридном двигателе внутреннего сгорания, который в стабильных условиях работает как компрессионный двигатель, а в случае пропуска воспламенения инициация процесса осуществляется разрядом. Проблема рассмотрена для топливных смесей, у которых проявляется многостадийное воспламенение и отрицательный температурный коэффициент скорости окисления смеси.

Восполнен пробел в области изучения влияния плазмы на протекание низкотемпературной стадии горения в условиях двигателя внутреннего сгорания. Плазма наносекундного разряда стимулирует развитие и увеличивает интенсивность холодного пламени, уменьшая проявление ОТК. Показано, что можно организовать горение обедненной топливной смеси в компрессионном

двигателе, изменив реакционный путь протекания низкотемпературной стадии горения, который приводит к авто-воспламенению от сжатия, с помощью высокочастотной короны. При этом можно улучшить состав выхлопа по CO и UHC и не увеличить значительно концентрацию NO_x по сравнению с термическими NO_x из-за дополнительной наработки NO в неравновесной плазме разряда. Создание стратификации среды по термохимической реактивности в компрессионном двигателе с помощью такого разряда приводит к разным сценариям распространения волны горения. Выявлены основные параметры разрядного воздействия (величина удельного энергозклада в стримерный канал, радиус и доля объема активированной области, обработанной разрядом, момент инициации разряда по отношению к ВМТ). Таким образом можно преодолеть трудности воспламенения и распространения волны горения в бедной смеси, использование которой в двигателях внутреннего сгорания в настоящее время является приоритетным.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся:

1. Химический кинетический механизм и результаты воздействия неравновесной плазмы наносекундного разряда на многостадийное воспламенение и отрицательный температурный коэффициент скорости окисления смеси.
2. Численная модель химического реактора сжатия (аналог компрессионного двигателя), в котором воспламенение инициируется неравновесной плазмой.
3. Метод организации стабильного горения в химическом реакторе сжатия с помощью воздействия неравновесной плазмы разряда на стадию низкотемпературного выделения тепла.
4. Рекомендации по выбору режима воздействия неравновесной плазмы для получения низкоэмиссионного выхлопа компрессионного двигателя.
5. Кинетический механизм влияния инициации высокочастотного коронного разряда на воспламенение и режим распространения волны горения в компрессионном двигателе.
6. Метод для оценки температуры и состава в области, активированной коронным высокочастотным разрядом в компрессионном двигателе.
7. Численная модель газозфазного химического реактора для удаления или конверсии токсичных примесей с помощью наносекундного разряда.
8. Кинетическая химическая модель конверсии NO_x при инициации наносекундным разрядом в продуктах сгорания дизельного двигателя, содержащих в качестве добавок C₂H₄ и C₃H₆.
9. Кинетические механизмы и результаты конверсии токсичных примесей в продуктах сгорания и биогазе в реакторах разной конфигурации на основе коронного и барьерного разряда.

Научная и практическая значимость

Понимание того, что в наносекундном стримерном разряде число стримеров, их толщина, скорость нарастания напряжения, ширина импульса, величина удельного энерговклада зависят от внешних характеристик электрической цепи, может дать средство для управления процессом в различных приложениях. Именно эта особенность используется для целей воспламенения в двигателе внутреннего сгорания и для очистки загрязненных газов. В зависимости от условий воздействия можно управлять конечным состоянием системы через изменение ее параметров на стадии разряда.

В настоящее время в рамках стратегии низкотемпературного горения предлагается использовать гибридные двигатели, которые в стабильных условиях могут работать как компрессионные (двигатели HCCI - homogenous charge compression ignition), а в нестабильных условиях инициатором горения является электрический разряд (spark-assisted engine). Создание такого типа двигателей – одно из ведущих направлений в двигателестроении. Предполагается, что используется обедненная смесь, которая обеспечивает при воспламенении низкую концентрацию NO_x , отсутствие сажи, небольшие потери тепла на стенках цилиндра, большую степень сжатия по сравнению со стехиометрической смесью, а также способствует экономии топлива. Проблема воспламенения бедных смесей – актуальная задача, возникающая при разработке современных энергоэффективных двигателей. Трудности воспламенения и формирования волны горения в бедной смеси при использовании обычной свечи зажигания (приводит к большим энергокладам и быстрой изношенности свечей), преодолеваются применением высокочастотных (5 МГц) коронных разрядов. На основе такого разряда за рубежом уже созданы устройства, которые широко тестируются в реальных условиях с точки зрения стабильности работы при разных режимах (например, низкая температура подогрева смеси, большие и малые нагрузки), и уже предлагаются потребителю. Эти устройства рассматриваются как замена свечи зажигания и могут подстраиваться к условиям в камере сгорания двигателя, т.е. к изменению плотности смеси. В таких стримерных разрядах до 60% энергии трансформируется в газ, в отличие от 1% от обычной свечи зажигания при том же энергокладе ~ 100 мДж; мощность разряда на один цилиндр составляет 25 Вт, активированная область может достигать нескольких кубических сантиметров [2-4]. Такой разряд особенно эффективен для альтернативных видов топлива, к которым относится метан и попутный нефтяной газ, содержащий, в основном, пропан и бутан в разной пропорции. Получение научно-обоснованных решений для применения высокочастотной короны может быть перспективным с точки зрения дальнейшего использования в двигателестроении, обеспечивая

более эффективные и экологически безопасные способы горения за счет применения обедненных топливных смесей.

На основе результатов исследований, представленных в диссертации, предлагается использовать эти же устройства, но не для поджига, а только для активации горючей смеси при определенном угле поворота коленвала в течение короткого времени (3-5 град поворота коленвала). Разряд непосредственно смесь не воспламеняет, а лишь «подталкивает» протекание соответствующих реакций, а сама смесь воспламеняется в результате сжатия. Это требует меньших энергозатрат, т.к. момент активации определяется химическими свойствами самой смеси, которой присуща низкотемпературная стадия окисления. Разряд включается задолго до ВМТ, при достаточно низких давлениях и температурах. В этих условиях разряд легче инициировать. Выделяемое на этой стадии тепло за счет химических реакций с участием пероксидов способствует тому, что при воспламенении горение продолжается, а не гаснет на стадии расширения продуктов сгорания при нисходящем движении поршня. Это помогает управлять временем задержки воспламенения, предпочтительно - не дальше 5 градусов поворота коленвала за ВМТ.

Химически активные частицы, наработанные разрядом, при взаимодействии с топливом дают долгоживущие промежуточные компоненты, разложение которых приводит к частичному выделению тепла. В зависимости от условий воздействия, процесс можно оборвать на стадии холодного пламени или стадии голубого пламени с учетом проявления отрицательного температурного коэффициента (ОТК) полной скорости окисления смеси, что важно для активирования топливно-воздушной смеси и ее дальнейшего использования для разных целей (горение, реформинг, получение новых веществ). Управление таким явлением, как многостадийное воспламенение, дает ключ к управлению процессами окисления и горения в устройствах для практического применения.

Важным моментом для организации горения в гибридном двигателе является то, что при активации разрядом часть смеси поджигается волной горения, идущей от активированной области, а часть – за счет авто-воспламенения смеси перед фронтом пламени. Такая организация горения помогает избежать резкого выделения тепла и роста давления, свойственного авто-воспламенению всей массы смеси. Выводы, полученные в диссертации, показывают, что путем регулирования удельного энерговклада в стримерный канал высокочастотного коронного разряда и момента инициации разряда относительно ВМТ можно решить проблему большой концентрации несгоревших углеводородов и оксида углерода, свойственных горению бедных смесей, а также управлять режимом распространения волны горения. Высокочастотные коронные разряды в качестве активатора воспламенения потенциально устраняют необходимость использования

дорогостоящих систем последующей обработки выхлопных газов (что сопоставимо с дополнительным использованием топлива на 2-4% [5]).

Для целей очистки комбинированное использование плазмы наносекундных разрядов и различных катализаторов имеет хороший потенциал для промышленного применения. В этой двух-стадийной очистке основное энергопотребление будет в реакторе с разрядом, создающим неравновесную плазму. В статье [6] была продемонстрирована работа системы очистки, состоящей из реактора с диэлектрическим барьерным разрядом и реактора быстрой избирательной каталитической нейтрализации (fast SCR - Selective catalytic reduction). Полученные результаты показывают 100% конверсию NO_x , причем 80% восстанавливается до N_2 при $T=100$ °C. Плазма позволяет окислять NO в диоксид NO_2 , без дальнейшего окисления NO_2 в азотную кислоту. В плазме происходит только частичное окисление углеводородов, без превращения их в CO_2 и H_2O . Такая селективность определяется, прежде всего, уровнем концентрации активных частиц, создаваемых плазмой, что регулируется электрическим полем и удельным энергозатратом в газ. Представленная в диссертации модель газофазного химического реактора совместно с базой данных по химической кинетике позволяет проводить оптимизацию процессов в газовой фазе, то есть выбирать тип углеводородной добавки для сокращения энергозатрат для удаления NO , величину ее концентрации в зависимости от состава газа и температуры, оптимизировать частотный режим, удельный энергозатрат за импульс. Также даются рекомендации, в каких смесях и для каких примесей лучше использовать каждый из исследованных типов разрядов (коронный или диэлектрический барьерный).

В мировой энергетике от 10% до 14% производимой в мире энергии вырабатывают из топлива, полученного из биомассы, основной газ в таком топливе – N_2 . В настоящее время проблема удаления тяжелых углеводородов является слабым местом в использовании биогаза как для производства энергии, так и для химического производства различных веществ. Основная проблема в удалении тяжелых углеводородов из биогаза связана с уменьшением затрат энергии на очистку. Синергетический эффект совместного участия плазмы разряда и катализатора при удалении тяжелых углеводородов аналогичен тому, что было показано для окислов азота в присутствии углеводородов. Как показали результаты моделирования, представленные в диссертации, стримерный тип разряда является достаточно хорошим для конверсии тяжелых углеводородов с точки зрения энергозатрат. Это связано с тем, что при использовании наносекундного импульсно-периодического разряда в биогазе создается высокое приведенное поле, необходимое для наработки возбужденных молекул азота электронным ударом. Возбужденная молекула азота является в рассматриваемых условиях эксперимента лучшим компонентом для разрушения тяжелых циклических углеводородов типа нафталина.

Представленные в диссертации инструменты и методы исследования могут быть использованы для решения широкого круга задач для целей конверсии, окисления и горения с возможной инициацией наносекундным разрядом.

На разных этапах работа была поддержана грантами РФФИ, в том числе международными грантами РФФИ с Нидерландами и Францией.

Исследования, связанные с удалением токсичных примесей, проводились по приглашению автора в качестве исследователя в Сеульском национальном университете, в Инчхонском университете (Южная Корея), в Leibniz Institute for Plasma Science and Technology (INP), Greifswald (Германия), Centrum Wiskunde & Informatica (CWI), Amsterdam, и Eindhoven University of Technology, (Нидерланды).

Достоверность результатов и апробация работы

Для решения различных задач по очистке загрязненных газов от токсичных примесей, конверсии и горению проводилось предварительное тестирование кинетических схем на экспериментах, взятых из литературных источников. Результаты численных исследований по очистке и конверсии загрязненных газов, а также горению в закрытых объемах хорошо согласуются с экспериментальными данными. Знание и опыт, приобретенные при решении этих задач помогли при решении актуальных задач горения в компрессионном двигателе, когда инициация происходит высокочастотным коронным разрядом. Поскольку в настоящий момент нет возможности сравнить воспламенение в компрессионном двигателе с инициацией высокочастотным коронным разрядом напрямую, то предложенные подходы и модель химического реактора сжатия служат основой для прогнозирования результатов.

Результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались на многочисленных всероссийских и международных конференциях, а также на московских семинарах и семинарах в Южной Кореи, Германии, Франции и Нидерландах. Список конференций: Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии, 2002, 2005, 2011, 2015, 2018; Международное совещание по магнитоплазменной аэродинамике в аэрокосмических приложениях, 2003, 2005, 2009-2020; Всероссийская конференция по низкотемпературной плазме (ФНТП), 1995, 1998, 2014, 2017, 2020; Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, 2004-2019; XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, 2020; Всероссийская научно-техническая конференция «Авиадвигатели XXI ВЕКА», 2015; Inter. Conference on Combustion Physics and Chemistry, 2018; 14th Inter. CODATA Conference, 1994; Inter. Symp. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone), 1998, 2000, 2002, 2014; Inter. Conference on Gas Discharges and Their Applications, 1997, 2004, 2006, 2012, 2014; Inter. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC), 1999, 2001, 2005, 2007, 2019; Inter. Conference on Phenomena in Ionized

Gases (ICPIG), 2013, 2017, 2019; International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy, 2001, 2018; EUCASS Aerospace Thematic Workshop, 2011, 2017; Inter. Symp. Combustion and Atmospheric Pollution, 2003; Central European Symposium on Plasma Chemistry, 2009, 2011; Всероссийская конференция по молекулярной физике неравновесных систем, 2000; Inter. Conference on Physics of Low Temperature Plasma, 2003; AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition, 2004, 2006; 7-й Международный симпозиум по радиационной плазмодинамике, 2006; 63rd Gaseous Electronics Conference (GEC) and 7th International Conference on Reactive Plasmas, 2010; Всероссийская конференция «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред», 2009, 2010, 2011; Inter. Conference on Plasma Assisted Decontamination of Biological and Chemical Agents, 2008; 12th Asian Symposium on Visualization, 2013; Eighth Inter. Symp. on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena (NEPCAP), 2018; XXXIV Inter. Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, 2019; Inter. Conference of Numerical Analysis and Applied Mathematics (ICNAAM), 2017.

Личный вклад автора

Задача о влиянии наносекундного разряда на многостадийное воспламенение была полностью решена автором. Идея организации горения в компрессионном двигателе с инициацией неравновесной плазмой принадлежит автору. Постановка задач, моделирование горения в химическом реакторе сжатия, анализ результатов с формулировкой выводов и рекомендаций по оптимальной организации горения сделаны автором. При решении задачи о распространении фронта пламени в компрессионном двигателе с инициацией высокочастотным коронным разрядом автором был предложен и реализован метод оценки состава и нагрева активированной разрядом зоны, рассчитан состав и нагрев в этой зоне для разных условий на стадии сжатия. Эти результаты использовались как начальные условия для расчета распространения фронта пламени по программе PlasmAero. Анализ и обработка полученных результатов расчета проводились при определяющем участии автора. Статьи по горению в большей своей части были написаны автором.

Автор участвовала в создании базы данных по химической кинетике, в написании программ по расчету состава смеси. Является соавтором программных комплексов РАДИКАЛ и ДИЗЕЛЬ. Автор полностью отвечала за создание схем, в том числе редуцированных, химических реакций для разных задач и проводила тестирование этих схем. Автором было проведено моделирование по удалению токсичных примесей из различных смесей, с последующим анализом и обработкой полученных результатов, с формулировкой выводов. Отдельные статьи или большие разделы в статьях по конверсии оксидов азота, серы и углеводородов написаны автором.

Автор представляла результаты исследований на многих конференциях, делала доклады на семинарах. Также автор была руководителем или исполнителем грантов РФФИ.

Автором лично или совместно с соавторами опубликована 21 статья в журналах, которые относятся непосредственно к теме диссертации, индексируются в Web of Science, Scopus и рекомендованы ВАК. Также результаты исследований представлены в главах 7 книг, включая энциклопедии, и 80 тезисах докладов различных конференций.

Структура диссертации

Диссертация состоит из Введения, 8 глав, Заключения, двух Приложений, Списка работ, опубликованных по теме диссертации и Списка использованных источников. Объем диссертации: - 337 стр., она содержит 35 таблиц и 185 рисунков, список литературы включает 415 работ.

Во **Введении** обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи работы, новизна полученных результатов, положения, выносимые на защиту, обсуждается практическая значимость, приводятся места апробации работы и личный вклад автора.

В **Главе 1** дается обзор современных научных исследований в области плазменной очистки воздуха и продуктов сгорания от различных примесей, а также конверсии углеводородов в разных газах. Обсуждаются проблемы плазменно-стимулированного горения с целью совершенствования работы двигателей внутреннего сгорания. Анализируются подходы к численному моделированию воздействия наносекундных стримерных разрядов на химически активные среды. Дается перечень газоразрядных реакторов для конверсии NO_x и органических компонентов, а также для целей плазменно-стимулированного горения.

Глава 2 посвящена описанию принципов создания базы данных химических реакций и компонентов, принципам анализа и редуцирования схем химических реакций для конкретных задач. Приведены тестовые расчеты и сравнение с экспериментами для проверки системы реакций в разных диапазонах температур и давлений для разного состава. Даны результаты моделирования эмиссии оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру сгорания газотурбинной установки, приведено сравнение рассчитанной величины оксидов азота с величиной, полученной в эксперименте. Обсуждается механизм хеми-ионизации в метано-кислородной смеси и причины возникновения голубого свечения в предпламенной волне неполного сгорания, приведено сравнение с экспериментальными данными по плотности электронов и частоте столкновения электронов с нейтральными компонентами во фронте волны горения.

В **Главе 3** представлена математическая и численная модель газофазного химического реактора для очистки и конверсии различных газов с учетом неоднородного распределения компонентов смеси и многоимпульсного режима подачи энергии. Также описана математическая и численная модель химического реактора сжатия – аналога компрессионного двигателя - с

инициацией воспламенения неравновесной плазмой высокочастотного коронного разряда. Приведены расчеты состава синтез газа, полученного из природного газа в модернизированном дизельном двигателе, дано сравнение с экспериментом.

В **Главе 4** даны результаты моделирования удаления оксидов азота из продуктов сгорания метана в газофазном химическом реакторе на основе импульсного коронного разряда. Представлено сравнение с экспериментами и установлена степень влияния основных параметров физико-химической модели на удаление NO. Приведено сравнение энергетической эффективности коронного и барьерного разряда для целей очистки загрязненного воздуха и продуктов сгорания углеводородов от оксидов азота и серы. Сравнение проводится с учетом особенностей каждого типа разряда при одинаковом составе смеси и одинаковой температуре.

В **Главе 5** обсуждается конверсия углеводородов в газофазном химическом реакторе. Показано влияние углеводородных примесей на удаление NO_x из дизельного выхлопа, строятся схемы реакций окисления C₂H₄ и C₃H₆ в присутствии оксидов азота. В работе представлены численные и экспериментальные результаты конверсии NO_x, исследовано влияние температуры на конверсию NO_x. Исследуется, в какой степени при измерениях продуктов конверсии NO_x результат зависит от метода измерения.

Представлено моделирование конверсии нафталина в чистом азоте и нескольких смесях на основе азота, включая биогаз. Выявлены основные химические процессы, которые влияют на энергетическую эффективность конверсии. Обсуждается роль возбужденных молекул азота, ион-молекулярных, электрон-ионных реакций и диссоциативной рекомбинации на разложение нафталина. Приведено сравнение с экспериментом.

В **Главе 6** приводятся результаты моделирования воздействия наносекундного разряда на многостадийное воспламенение в пропано-воздушной смеси. Необходимо было выяснить роль разряда и ответить на вопрос: подавляет ли разряд интенсивность холодного пламени или способствует его развитию, и как изменяется химический кинетический механизм отрицательного температурного коэффициента скорости окисления смеси под воздействием разряда. Объясняется причина ярко выраженного воздействия разряда на отрицательный температурный коэффициент, заключающаяся в смене кинетических механизмов. Приводится соотношение между основными компонентами (атомом O, пропильным радикалом C₃H₇ и гидропероксидным радикалом C₃H₇O₂) и удельным энергоскладом, определяющими при каком энергоскладе исчезнет проявление отрицательного температурного коэффициента.

В **Главе 7** обсуждаются результаты параметрического исследования влияния неравновесной плазмы наносекундного разряда на воспламенение в компрессионном двигателе с гомогенной смесью (HCCI engine - homogenous charge compression ignition engine). Предложен способ организации горения в цилиндре двигателя HCCI с помощью селективного воздействия

электрического разряда типа высокочастотной короны. Исследуется влияние момента инициации и длительности включения разряда в зависимости от химических свойств топлива, а именно, наличия низкотемпературной стадии горения, на управление воспламенением, чтобы избежать пропуска воспламенения и стабилизировать воспламенение в определенном диапазоне углов за ВМТ в рабочем цикле двигателя. Определяется чувствительность воспламенения к степени обеднения смеси, к температуре на впуске, и к присутствию химически активных частиц, образующихся в разряде. Степень влияния неравновесного разряда на концентрацию оксидов азота, углерода и несгоревших углеводородов в выхлопе представлена в зависимости от удельного энерговыклада в стримерный канал.

В **Главе 8** показывается, как на формирование волны горения в компрессионном двигателе с гомогенной смесью (НССИ) влияет стратификация среды по составу и температуре, созданная высокочастотным коронным разрядом при высоких давлениях в бедной пропано-воздушной смеси. Предлагается подход к описанию активированной разрядом зоны в цилиндре двигателя. Скорость волны горения, возникновение различных режимов авто-воспламенения, сопровождающихся сильными колебаниями давления, исследуются в зависимости от момента инициации разряда, доли объема активированной зоны, обработанной разрядом, и удельного энерговыклада в стримерный канал. Объяснение значительного влияния разряда дается с точки зрения стимуляции кинетического механизма окисления при низких и промежуточных температурах.

В **Заключении** приводятся основные научные результаты, полученные в диссертации.

В **Приложении А** даны ведущие реакции, описывающие поведение многостадийного воспламенения и отрицательного температурного коэффициента в смеси пропан-воздух.

В **Приложении Б** дана схема реакций для C_2H_4 и C_3H_6 с радикалом OH при конверсии NO .

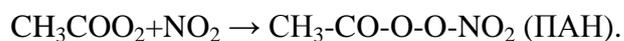
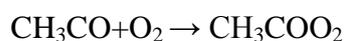
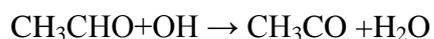
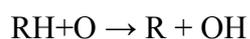
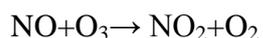
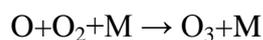
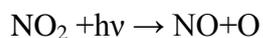
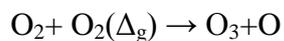
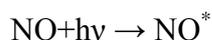
Приведен **Список работ, опубликованных по теме диссертации.**

Приведен **Список использованных источников.**

Глава 1 СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ НА ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Необходимость очистки воздуха и продуктов сгорания от оксидов азота, серы и летучих органических соединений. Плазменные способы очистки

Как уже упоминалось во Введении, основной вклад в загрязнение городского воздуха дает автомобильный транспорт. В Москве, например, на транспорт приходится 90% загрязнений воздуха. Масса вредных выбросов достигает ~1300 тыс. тонн в год, т.е. более чем 100 кг на человека. Связь между выбросами и климатом, а также со здоровьем людей сложная и комплексная. Так, сульфатные аэрозоли отражают солнечную радиацию, что приводит к охлаждению атмосферы, а мелкие частицы микронного размера поглощают энергию, и это приводит к потеплению. Окислы азота в тропосфере способствуют образованию озона, это приводит к нагреву атмосферы также как CO_2 и CH_4 . NO_x совместно с несгоревшими углеводородами (компоненты топлива), а также с не полностью окисленными углеводородами в выхлопных газах, при наличии солнечной радиации участвуют в образовании пероксиацетилнитратов (ПАН) - основных составляющих фотохимического смога. Образуясь в приземном слое воздуха, ПАН как и O_3 , которые очень ядовиты, вызывают поражение не только дыхательной системы у людей, вплоть до паралича сердца, но также они разрушают резину, в том числе шины автомобилей, губят листву деревьев. В образовании смога участвуют все окислы азота. Поэтому окисление NO до NO_2 без дальнейшего преобразования является неэффективным в борьбе за чистоту воздуха. На примере ацетальдегида (CH_3CHO) ниже приводится цепочка реакций, приводящая к образованию ПАН [7], одна – через образование возбужденной молекулы кислорода – синглета, другая - через разложение NO_2 , R – углеводородный радикал:



В Таблице 1.1 приведен типичный основной состав выхлопа дизельного и бензинового двигателя, а в Таблице 1.2 – нормативы Евро 5 по примесям для двигателей, объемом меньше 2 л [1] с учетом очистки системой катализаторов для бензинового двигателя. В выхлопе дизельного двигателя содержится много кислорода, тогда как в бензиновом – не более 2%. Особенность системы катализаторов для бензинового двигателя предполагает сгорание смеси, близкой к стехиометрической, иначе произойдет «отравление» катализатора. Привлекательность дизельного двигателя с точки зрения содержания примесей состоит в том, что в нем содержится меньше CO, CO₂ и УНС. Переход на обедненные топлива может способствовать уменьшению CO₂ в выхлопе двигателя. Однако в дизельном выхлопе NO_x в 10 раз больше, чем в бензиновом.

Таблица 1.1 Типичный состав выхлопных газов в объемных процентах

Газ	Дизельный двигатель	Бензиновый двигатель
	%	%
O ₂	5-17	0.2-2
CO ₂	2-12	10-13.5
H ₂ O	2-10	10-12
N ₂	70-75	70-75

Таблица 1.2 Нормативы Евро 5 на выбросы воздушных загрязнений автомобилей с бензиновым и дизельным двигателем объемом меньше 2 л [1] в г/км. УНС – несгоревшие углеводороды, PM₁₀ – частицы размером 10 микрон.

Примесь	Дизельный двигатель	Бензиновый двигатель
	г/км	г/км
NO _x	0.433	0.045
CO ₂	139	143
CO	0.105	0.594
УНС	0.016	0.086
PM ₁₀	0.018	0.017

Используемая для очистки дизельного выхлопа система – избирательная каталитическая нейтрализация (selective catalytic reduction) содержит аммиак в качестве реагента [1]. Эта система имеет ограничения по температуре окружающего воздуха - -11°C и температуре выхлопных газов, которая может быть ниже необходимой при невысоких скоростях двигателя (небольшое число оборотов коленвала), которые характерны для города. Поэтому нормативы Евро 5 будут превышены на несколько десятков %. Все сказанное выше, а также другие особенности каталитической системы очистки, описанные в нашем обзоре [8], говорит о том, что она

несовершенна, и требуются другие подходы. И сейчас в качестве перспективной рассматривается система очистки, которая состоит из плазменного реактора на основе электрического разряда и нескольких катализаторов [6].

Новые методы, использующие импульсные коронные или диэлектрические барьерные разряды, широко исследовались с целью их практического применения для очистки выхлопных газов автомобилей, электростанций и заводов с целью уменьшения вредных веществ. Одной из основных проблем в этих методах является снижение потребляемой мощности устройств, производящих плазму. Высокая температура (400–700 К) отработавших газов дизельного двигателя требует стабильной работы плазменного реактора. Многочисленные экспериментальные и численные исследования показали, что добавление углеводородов в процессе очистки в разрядную камеру уменьшает потребление энергии (см. ниже), что благоприятно для решения современной экологической проблемы. Нетермическая плазма окисляет молекулы NO до NO₂, но концентрация NO₂ в реальных выхлопных газах очень высока. Тем не менее, его каталитическое восстановление способно решить эту проблему. Катализаторы поглощают и частично восстанавливают молекулы NO₂ до чистого азота и одновременно уменьшают или удаляют CO, нитраты и непрореагировавшие углеводороды, в том числе вредные углеводороды типа альдегидов. Определяющим параметром при очистке загрязненного газа является энергетическая цена одной удаленной токсичной молекулы. Энергетическая цена в основном зависит от эффективности передачи энергии от источника энергии к плазменному реактору, конфигурации электродов и эффективности химических реакций [9].

Принципы применения неравновесной плазмы атмосферного давления для очистки продуктов сгорания без катализаторов основано на эффективной диссоциации таких газов как кислород, вода, углекислый газ. Образующие активные компоненты типа радикалов O, H, OH в случае SO₂ и NO_x окисляют оксиды до азотной или серной кислоты. При добавлении аммиака в стехиометрическом количестве конечным продуктом является сухой порошок - смесь солей (NH₄)₂SO₄ и (NH₄)₂SO₄·2(NH₄)NO₃ [9-11], который удаляется с помощью фильтров. Такой метод очистки перспективен для тепловых электростанций и котельных. В случае транспорта такой подход встречает трудности, так как встает проблема утилизации либо кислот, либо солей. Кроме того, требуются затраты энергии неприемлемые для транспорта. Это подтвердили результаты работы [12]. Для очистки выбросов дизельного двигателя от NO_x и сажи использовался реактор на основе барьерного разряда. В разрядном устройстве распылялись капли масла с обеспечением непрерывной масляной пленки на поверхности стекла, которое служило диэлектрическим барьером на одном из электродов. Применение масла обеспечивало 100% очистку от сажи. Добавление масла увеличивало эффективность очистки от NO, что связано с удалением из газа

продуктов конверсии. При начальной концентрации $\text{NO}_x=148$ ppm удалялось 102 ppm NO_x при энергозатратах $21 \text{ Вт}\cdot\text{час}/\text{м}^3$ ($76 \text{ Дж}/\text{л}$ при допустимых для дизельного двигателя $30 \text{ Дж}/\text{л}$).

В настоящее время для дизельных двигателей основные усилия исследователей направлены на изучение процессов восстановления оксидов азота при комбинации плазмы с “восстанавливающими” катализаторами, т.е. катализаторами, которые требуют оксид углерода, углеводороды или H_2 (окисляющие катализаторы требуют кислорода). Влияние неравновесной плазмы при различных температурах на селективное восстановление оксидов азота до N_2 при последовательном прохождении газовой смеси барьерного разряда и катализатора $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ представлено в работах [13,14], где наблюдали синергетический эффект: степень удаления оксидов азота при совместном воздействии плазмы и катализатора была выше, чем их суммарный эффект в смеси $82\%\text{N}_2+13\%\text{O}_2+5\%\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NO}_x]_0=[\text{C}_2\text{H}_4]_0=[\text{NH}_3]_0=500$ ppm, удельный энергозатрат в разряде был $50\text{-}70 \text{ Дж}/\text{л}$. При этом значительное удаление NO_x наблюдалось при температурах $100\text{-}170^\circ\text{C}$, при которых катализатор не эффективен. В настоящее время нет детального полного объяснения такого синергетического эффекта. Следует отметить, что наблюдаемый результат улучшения очистки газа при комбинированном воздействии на выбросные газы плазмы и катализатора не может быть связан только с увеличением температуры газа, так как нагрев в разряде в известных экспериментах, как правило, не превышает нескольких десятков градусов.

В работе [15] также отмечают, что эффект от объединения плазмы с катализатором обычно сильнее, чем сумма их индивидуальных эффектов, приводящих к значительному увеличению конверсии реагента, выхода определенных продуктов, а также энергоэффективности всего процесса. Эти синергетические эффекты в плазменном катализе являются сложным явлением и результатом взаимодействия между различными процессами плазма-катализатор. Плазма воздействует на катализатор через вызванные плазмой морфологические, химические и электронные изменения в катализаторе, изменения в поверхностных процессах адсорбции, изменения путей реакции, через снижение барьеров активации, тепловую или световую эмиссию, запускающую фотокатализ и т. д. И наоборот, присутствие катализатора воздействует на плазму за счет усиления электрического поля вблизи поверхности катализатора, что может привести к изменению режима разряда, изменению распределения энергии ускоренных электронов и образование активных частиц и т. д.

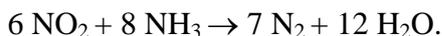
Помимо получения активных частиц благодаря диссоциации электронным ударом молекул кислорода, азота, воды и углекислого газа, образование активных компонентов может происходить и во вторичных процессах, например, образование радикалов OH более эффективно происходит при реакции возбужденных молекул кислорода с молекулами воды. Атомы азота могут восстанавливать монооксид азота в газовой фазе. Но из-за того, что потенциал диссоциации азота выше, чем у кислорода и углекислого газа, и из-за наличия достаточного количества этих газов в

выбросе дизельного двигателя, под действием плазмы преобладает эффективное окисление NO. Восстановление NO путем взаимодействия с атомарным азотом требует больших затрат энергии. С этой точки зрения прямая инжекция атомов N в выбросные газы [16] бесперспективна с точки зрения затрат энергии. В экспериментах [16] в коаксиальном барьерном разряде создавали дополнительный поток из чистого азота, далее обработанный разрядом поток с атомами N добавляли в выхлоп дизельного двигателя и пропускали через второй барьерный разряд. До 90% NO из 500 ppm можно было удалить таким способом, но это потребовало затрат энергии до 28 кДж/л при желаемых затратах в 30 Дж/л.

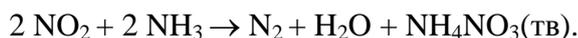
При применении аммиака как восстановительного агента идея плазменно-каталитической очистки формулируется следующим образом. Известно, что при применении аммиака, восстановление NO, например, на катализаторе $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ происходит по следующему механизму [17]:



Этот процесс происходит при температурах катализатора выше 200 °C [17]. При конверсии NO в NO₂ с помощью плазмы удаление оксидов азота может происходить на катализаторе при более низких температурах (50-200 °C) в результате реакции [17]:



Таким образом, одна из идей комбинированного использования плазмы и катализатора является окисление NO в NO₂. Однако при этом отмечается, что при высокой концентрации NO₂ и низких температурах возможно образование нитрата аммония, что увеличит выброс твердых частиц:



Однако это достигается при энергозатратах слишком больших по сравнению с экспериментами с добавками углеводородов. Кроме того, нахождение на борту в случае автомобильного транспорта такого токсичного реагента как NH₃ является явным недостатком.

В случае использования углеводородов как восстанавливающего агента, в работе [18] предложен механизм влияния плазмы на работу катализатора на примере Rh^{x+}/CeO_2-ZrO_2 . Восстановление оксидов азота идет на катализаторе в три этапа. На первом этапе на поверхности катализатора происходит окисление NO с помощью молекулярного кислорода до NO₂. На второй стадии двуокись азота окисляет углеводороды и образуются соединения типа альдегидов C_xH_yO_z. Эти компоненты восстанавливают молекулы NO на последней стадии, образуя нетоксичные компоненты. Таким образом, катализатор выполняет три функции. Плазма может заменить две первых стадии, в результате окисления в объеме оксида азота и углеводородов активными компонентами, например, атомарным кислородом.

Основные особенности применения плазмы с катализатором для конверсии NO в NO₂ в присутствии углеводородов сформулированы в работе [19] следующим образом. Плазма позволяет

окислять NO в диоксид NO₂, без дальнейшего окисления NO₂ в азотную кислоту. В плазме происходит только частичное окисление углеводородов, без превращения их в CO₂ и H₂O. Такая селективность, определяется, прежде всего, уровнем концентрации активных частиц, создаваемых плазмой, что регулируется удельным энерговыделением в газ. По мнению авторов работы [19] процессы окисления при применении неравновесной плазмы в присутствии углеводородов происходят селективно по отношению к оксидам серы и азота. В частности, в [20] отмечается, что при наличии углеводородов окисление SO₂ в SO₃ не происходит, и серная кислота при наличии паров воды не образуется. Последнее предположение не совсем верное, как было показано нами в [21], так как наличие углеводородов меняет схему окисления диоксида серы, но не подавляет этот процесс.

Недавно в работе [6] был исследован более эффективный реактор для восстановления оксидов азота до N₂. Была продемонстрирована работа двухстадийной системы очистки, состоящей из реактора с диэлектрическим барьерным разрядом и реактора быстрой избирательной каталитической нейтрализации на основе катализатора Mn-Ce-Ni/TiO₂ (fast SCR - Selective catalytic reduction). Полученные результаты показывают 100% конверсию NO_x, причем 80% восстанавливается до N₂ при T=100 °C. При этом высокая степень конверсии сохраняется в присутствии C₂H₄, CO, SO₂ и H₂O(газ). Таким образом, эта система дала высокую степень уменьшения содержания NO_x при низких температурах (<200 °C), и она имеет хороший потенциал для промышленного применения.

Таким образом, основное требование к плазме - это генерация активных частиц, которые окисляют NO с минимальными затратами энергии. Для эффективного выхода активных компонентов необходима реализация высоких значений приведенной напряженности электрического поля E/N в газовом разряде. Оптимальный диапазон для продуктов сгорания находится в диапазоне от 30 до 200 кВ/см [9,11]. При этих полях большая часть энергии идет на создание активных частиц при минимальном нагреве газа. Для целей очистки от NO_x используются стримерная корона, барьерный разряд, поверхностный разряд, тлеющий разряд и разряд в реакторе, который заполняется диэлектрическими гранулами. В перечисленных разрядах поглощение энергии в объеме происходит неоднородно по пространству. Разряды развиваются в виде тонких каналов, или стримеров (кроме тлеющего разряда). О физике перечисленных выше разрядов, элементарных процессах между электронами, ионами и нейтральными компонентами в электрическом поле подробно написано в книге [22].

1.2 Газоразрядные реакторы для конверсии NO_x и углеводородов

Плазменные газоразрядные устройства для удаления токсичных компонентов из газового потока подробно описаны в литературе [9-11]. Основным элементом устройства является разрядная камера. В разрядной камере газовый поток подвергается многократному воздействию электрического разряда, в результате чего в газе возникают химически активные компоненты: радикалы, возбужденные молекулы и атомы, ионы и электроны. Эти компоненты инициируют цепочки реакций с участием молекул основного газа и токсичных примесей. Ниже дается их краткая характеристика и примеры использования в экспериментах.

Реакторы на основе барьерного разряда

Диэлектрический барьерный разряд (ДБР) нашел широкое практическое применение для синтеза озона. Он также представляет интерес для удаления органических компонентов. Характеристики ДБР сильно зависят от состава газа, типа диэлектрического материала, вида напряжения и частоты [9]. В воздухоподобных смесях при атмосферном давлении доминирующий режим разряда - это короткоживущие каналы, называемые микроразрядами. Одним из преимуществ ДБР является возможность использования синусоидального напряжения. Реакторы для барьерного разряда выполняются либо в планарной геометрии, либо в коаксиальной. Один или два электрода покрываются диэлектриком, что ограничивает длительность многочисленных микроразрядов в межэлектродном промежутке наносекундным диапазоном времени. Важной технической проблемой для барьерного разряда является стойкость диэлектрического барьера, особенно для озонаторов.

Мощность, поглощаемая в разрядном промежутке при синусоидальном напряжении, определяется приближенным выражением [23]:

$$P = 4 \cdot f \cdot C_d \cdot V_{br} \cdot \left(V - \left(\frac{C_d + C_g}{C_d} \right) \cdot V_{br} \right),$$

где f - частота, C_d - емкость диэлектрического барьера, C_g - емкость разрядного промежутка, V - амплитуда напряжения, V_{br} - напряжение пробоя.

В отличие от синтеза озона, область рабочих температур реакторов для задачи очистки выбросов дизельного двигателя значительно выше. В связи с этим в работе [23] проведено моделирование влияния температуры и геометрических параметров на свойства барьерного разряда. Показано, как размер газоразрядного промежутка (1-4 мм) влияет на мощность разряда при различных температурах. Для обеспечения высокой мощности разряда увеличение температуры от 300 до 1400 К требует увеличение межэлектродного расстояния, если частота и амплитуда напряжения остаются постоянными.

Конверсия углеводородов путем окисления в плазме производится, как правило, с помощью организации разряда в потоке выхлопных газов. Прямое применение озона, получаемого с помощью пластинчатого озонатора в барьерном разряде, для окисления NO в NO₂ в выбросе дизельного двигателя было исследовано в [24]. Озон синтезировался в реакторе с эффективностью 50 г/кВт·час и впрыскивался в поток газа. Такой способ конверсии оксидов азота имеет определенные достоинства: не загрязняется газоразрядный реактор и увеличивается время его эксплуатации. Для больших степеней конверсии NO (до 80%) инжекция озона в поток более выгодна, чем при расположении озонатора в потоке продуктов сгорания дизельного топлива. Аналогичные эксперименты были проведены в [25], только синтезированный озон добавлялся в поток NO_x+N₂ (или воздух), и второй реактор был с катализатором на основе TiO₂ и ZnO без разряда. Результаты показали, что прямое окисление смеси более эффективно при комнатной температуре, а при повышенных температурах ~350 К более эффективна непрямая очистка, т.е. добавка озона. Конверсия NO_x до N₂O₅ достигалась, когда добавлялся озон в концентрации 360 ppm и 575 ppm при концентрации NO_x на входе во второй реактор в 200 ppm и 400 ppm, соответственно.

Реакторы на основе импульсного коронного разряда

Обычные реакторы на основе импульсной короны состоят из проволочного (прут) или острейного электрода и плоского электрода. В коаксиальной конструкции в качестве второго электрода используется металлическая труба. Наилучшим условием наработки активных частиц в импульсной короне является реализация стримерной короны, когда разряд представляет собой набор стримеров, которые стартуют с острейного электрода. В головной части стримеров создаются электрические поля оптимальные для наработки активных частиц. Стримерная корона эффективно инициируется при использовании наносекундных импульсов напряжения. В недавно опубликованном обзоре [26] авторы рассмотрели различные методы генерации наносекундных импульсов высокого напряжения, а также как взаимодействие между генератором импульсов и разрядом может влиять на сам генератор и разряд, и как оптимизировать передачу энергии от источника импульсов к разряду. В ряде работ, например, [27,28], было отмечено, что длительность импульса и время нарастания приложенного высоковольтного напряжения оказывают существенное влияние на выход радикалов, и, следовательно, на процесс удаления вредных веществ: более короткие импульсы приводят к более высокому выходу радикалов.

Применение наносекундной стримерной короны для очистки газов имеет следующие достоинства: а) простая конструкция реактора, что расширяет области применения; б) отсутствует необходимость в жидкостном охлаждении (в отличие от барьерного разряда), что расширяет круг применения; в) малое газодинамическое сопротивление газового тракта; г) отсутствует

необходимость в предварительной очистке газа от аэрозольных частиц. Недостатком импульсной короны является то, что стримеры заполняют лишь небольшую долю разрядного промежутка, что приводит к относительно большому объему реактора.

Следует сказать, что трудность теоретического описания наносекундной стримерной короны связана с ветвлением стримеров и с их взаимодействием. Исследование структуры стримерной короны показывает сложную трехмерную динамику стримерных каналов [29,30]. Попытки учесть взаимодействие стримеров и их ветвление представлено в работах [31,32]. В работе [29] подчеркивается, что существует большая разница между распространением одиночного стримера и ветвящегося стримера, когда ветвление происходит по всей длине стримера, причем анодонаправленный (отрицательный) стример ветвится меньше катодонаправленного стримера. Кроме того, в [29] наблюдали отклонение отрицательного стримера от своего первоначального пути в сторону соседнего почти под прямым углом. Поэтому нельзя сопоставить результаты экспериментов [29] с численными работами [31, 32].

Так как наносекундный коронный разряд представляет сложную совокупность стримеров то, не рассматривая работы по изучению отдельных стримеров, следует остановиться на исследованиях импульсной стримерной короны в реакторах, предназначенных для очистки газов. Показано, что скорость нарастания напряжения существенно влияет на развитие стримерной короны [29,30,33-36]. В работе [29] в геометрии реактора проволока-плоскость при увеличении амплитуды от 40 до 90 кВ и, соответственно, скорости нарастания напряжения до 1-3 кВ/нс, среднее количество стримеров с каждого сантиметра проволоки увеличилось с 10 до 20. Средняя ширина импульса напряжения была около 100 нс. Обоснование увеличения числа стримеров дано в [35] для отрицательной полярности импульсов напряжения. Стримеры "привязаны" не к иницирующим стартовым электронам, а к возмущениям на поверхности плазменного слоя, образующегося при перекрытии электронных лавин, стартующих с коронирующего электрода (проволоки). Расстояние между возмущениями определяется дебаевским радиусом, который зависит от размеров лавин, то есть от перенапряжения. Это обеспечивает как регулярную пространственную структуру разряда, так и определенную зависимость от dV/dt . Эксперимент [35] подтвердил эти предположения: при скоростях нарастания напряжения вплоть до 8 кВ/нс влияние электрода связано только с сопротивлением его материала. Микрорельеф проволочного электрода в меньшей степени влияет на разряд.

При уменьшении длительности импульса напряжения от 500 до 50 нс при амплитуде 30 кВ, в работе [34] наблюдалось возрастание энерговыклада от 0.15 до 0.35 Дж/м. Однако при такой же амплитуде напряжения в [33] в диапазоне 0.05-1 кВ/нс найден максимум по энерговыкладу 0.5 Дж/м на единицу длины проволочного электрода при скорости нарастания напряжения 0.4 кВ/нс. Энерговыклад в газ является сильно растущей функцией напряжения. Из-за короткой длительности

приложенного напряжения, диссипация энергии ионами может быть минимизирована, что приводит к повышению эффективности использования энергии. При положительной полярности величина вкладываемой энергии в экспериментах выше, чем для отрицательной при одном и том же значении амплитуды [36]. Также, в работе [36] показано, что для отрицательной полярности скорость нарастания напряжения слабо влияет на энергоклад. Таким образом, регулируя напряжение постоянного питания, амплитуду импульса напряжения и его форму, можно достичь максимума по энергокладу. Так как характеристики стримеров определяются составом газа и элементарными процессами, то электрические свойства стримерной короны зависят от температуры, содержания воды и кислорода [37].

Между положительной и отрицательной короной существует разница и в наработке химически активных частиц. В работах [38,39] экспериментально было показано, что выход радикалов в анодонаправленном стримере выше, чем в катодонаправленном, при приблизительно одинаковых условиях.

Альтернативой импульсному коронному разряду для целей очистки дизельного выхлопа от NO_x авторы [40] предлагают коронный разряд постоянного тока отрицательной полярности, состоящий из плоского электрода и многоигольного электрода. В экспериментах с выхлопом от дизельного двигателя, содержащим от 300 до 620 ppm NO_x , была достигнута 55% очистка от NO_x при вложенной энергии 60 Дж/л и 50% NO_x при 40 Дж/л, если плоский электрод был покрыт водой. Это связано со способностью воды растворять диоксид азота, обеспечивая альтернативный путь удаления NO_x . Кроме того, результат удаления зависел от геометрических размеров реактора: чем ближе иглы и ближе плоскость, тем лучше эффективность удаления.

Однако наилучшее удаление NO было достигнуто при очень коротких импульсах и очень быстром росте напряжения. В работе [41] в разряде 5-ти нс длительности было достигнута цена удаления одной молекулы NO, равная 62 эВ/молекула (24 Дж/л) при 50% очистке и 86 эВ/молекула (66 Дж/л) при 100% очистке с начальной концентрацией 200 ppm в газе, содержащим O_2 , N_2 , H_2O . В работе [27] была достигнута даже большая эффективность удаления NO: 25 эВ/молекула при 50% очистке и 60-150 эВ/молекула при 100% очистке для 2-9-ти нс импульса с ростом напряжения 0.4 нс. В последнем случае результат почти не зависел от полярности напряжения разряда. Чем короче было время роста напряжения, тем больший объем заполняли стримеры, следовательно, было и больше активных частиц.

Газоразрядные реакторы с диэлектрическим наполнителем

Газоразрядный реактор с диэлектрическим наполнителем представляет собой объем, заполненный гранулами из диэлектрика. Этот тип разряда давно используется в качестве электро-фильтра для удаления пыли [42]. Позже этот тип разряда был исследован для разложения летучих

органических соединений, удаления запаха и уменьшения CO_2 [9]. Для задач плазменной очистки газов часто используют специальную керамику с высокой диэлектрической проницаемостью (BaTiO_3 , SrTiO_3 и PbTiO_3) [42]. Как правило, такие сегнетоэлектрические гранулы изготавливаются в виде шариков с характерным диаметром от 1 до 5 мм. Гранулы располагаются между двумя металлическими электродами, изготовленными в виде сетки. На электроды подается либо синусоидальное питание, либо импульсное напряжение. При подаче напряжения и при достижении критической величины напряженности электрического поля в объеме, между гранулами инициируются микроразряды наносекундной длительности. Мощность, поглощаемая в реакторе, сильно зависит от диэлектрических свойств гранул и основная энергия поглощается в объеме плазмы [43]. Например, при напряжении 8 кВ и диэлектрической проницаемости 4500 достигалась мощность микроразрядов в 10 Вт, тогда как для 660 – лишь 1.5 Вт.

Примером исследований конверсии оксидов азота с помощью реактора с сегнетоэлектрическим наполнителем является работа [44], где концентрация оксидов азота во влажном воздухе определялась после прохождения реактора с гранулами с диэлектрической проницаемостью равной 660 и при возбуждении микроразрядов импульсами напряжения прямоугольной формы. Для начальных концентраций $[\text{NO}] = 50 \text{ ppm}$ и $[\text{NO}_2] = 150 \text{ ppm}$ почти 100% удаления NO_x достигалось при напряжении 6 кВ для частоты следования импульсов, равной 240 Гц, а для частоты 60 Гц – при 8 кВ. Общее уменьшение оксидов азота при высоких напряжениях связано с окислением оксидов азота в азотную кислоту при наличии паров воды. Поверхность диэлектрических гранул может покрываться катализатором.

К недостаткам реактора с диэлектрическим наполнением надо отнести высокое газодинамическое сопротивление при большой длине реактора по потоку газа. К тому же такие реакторы являются эффективными фильтрами для аэрозольных частиц [42]. Высокая удельная поверхность должна приводить к улавливанию аэрозольных частиц и, в случае дизельного двигателя, затруднять работу реактора при отсутствии эффективного способа подавления выброса сажи.

Реакторы на основе поверхностного разряда

Одним из типов разрядов, который может использоваться в плазменно-каталитических системах является поверхностный диэлектрический разряд. Поверхностный разряд, используемый для очистки газов, реализуется при подаче импульсного напряжения с частотой 5-10 кГц и амплитудой 5-10 кВ на проволочный электрод, расположенный на поверхности керамики (толщина 0.1-0.5 мм) на основе Al_2O_3 , и на плоский электрод, расположенный внутри керамики. В экспериментах испытывались плоские и цилиндрические конструкции [45]. Керамика позволяет создавать разряд, который работает вплоть до температур 400-600 °С. Такой разряд применялся

для очистки воздуха от фреона, трихлорэтилена, ацетона и изоприлового спирта [46]. При этом температура газа на входе в реактор составляла 25 °С, и, за исключением очистки от CFC-113 (хлорфторуглерод, фреон 113), использовалось эффективное охлаждение реактора. В [46] представлены также результаты лабораторных экспериментов по удалению NO_x из выхлопных газов дизеля без использования катализатора. Однако удельные энергозатраты при этом оказались выше, чем в барьерном разряде и наносекундном коронном разряде.

Реакторы на основе диффузно-филаментированных разрядов

Кроме перечисленных выше газоразрядных реакторов, в которых создаются объемные или поверхностные плазменные каналы, есть реакторы, где разряд может менять свою структуру с диффузного на многоканальную в зависимости от внешних условий: температуры потока, плотности тока, большой скорости прокачки газа и др. Это слаботочные газовые разряды атмосферного давления, питающиеся от источников постоянного тока. Молекулярный азот как плазмообразующий газ обладает уникальной способностью накапливать большую энергию в колебательных, электронных (метастабильных) и диссоциированных состояниях. Кроме того, все N_2 -активные вещества имеют длительное время жизни, и могут транспортироваться на большое расстояние от места их появления. Так же как и для других неравновесных разрядов, температура газа значительно меньше колебательной и электронной температур, что позволяет работать в условиях, чувствительных к температуре газа. Физические причины, которые ответственны за поддержание диффузного и многоканального режима в этих разрядах обсуждается в [47,48]. Известно, что для небольшой плотности тока наблюдается диффузный режим, для большой – филаментированный (100-200 А/см²). Экспериментальные и численные результаты по наработке химически активных частиц в диффузном и филаментированном режиме представлены в работе [47], роль колебательно-возбужденных молекул N_2 – в [48]. Разряд диффузного типа использовался в работе [49] для удаления толуола (см. п.1.5).

Существуют не только электрофизические (плазменные) методы очистки от токсичных примесей. Первичные радикалы можно получить с помощью ультрафиолетового излучения. Фотохимическое окисление формальдегида и сероводорода в воздухе в присутствии воды представлено в [50,51]. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутная лампа. В работе [51] дана химическая кинетическая схема реакций, которая включала и фотохимические реакции, инициированные УФ излучением. Основными радикалами были атомы О и гидроксил, основными продуктами низкотемпературного окисления – серная кислота (для H_2S), СО и муравьиная кислота (для CH_2O). В исследовании подчеркивается ключевая роль паров воды. Их наличие позволило на порядки уменьшить наработку озона по сравнению с сухим воздухом, провести полностью конверсию CH_2O и в разы уменьшить концентрацию H_2S .

1.3 Моделирование физико-химических процессов для целей газозной очистки. Сравнительный анализ моделей

Как указывалось выше, источником химически активных частиц служит импульсный периодический электрический разряд стримерного типа. Такой разряд может развиваться, если напряженность электрического поля E около центрального электрода в конфигурации цилиндр-проволока превысит некоторое критическое значение. Обычно это достигается при приложении к электродам напряжения $U=20-50$ кВ. Продолжительность одного импульса составляет $t_p=10-100$ нс, а частота следования импульсов меняется в пределах $f=100-500$ Гц. Указанные условия создаются при периодическом разряде электрического конденсатора. Стримерный положительный разряд характеризуется распространением волн ионизации от центрального электрода к стенкам. Эти волны представляют собой длинные и тонкие плазменные проводящие каналы - стримеры. Они зарождаются вблизи центрального электрода и затем прорастают в потоке газа.

Особенности разрядов стримерного типа (коронный и диэлектрический барьерный, которые далее рассматриваются) связаны с временной (импульсно-периодический) и пространственной (стримерные каналы) дискретностью подвода энергии к газу, который прокачивается через плазмохимический реактор. Аналитические модели малоперспективны в отношении решения самосогласованной задачи, объединяющей электрические, газодинамические и химические процессы в импульсном коронном и диэлектрическом барьерном разряде. Поэтому основное внимание уделяется созданию численных моделей, которые, однако, также не всегда охватывают физико-химические явления в полной мере.

Особенности моделирования распространения стримера

Попытка связать химическую кинетику, газовую динамику и кинетику заряженных частиц была сделана в ряде работ, например, [52-55]. Рассматривалась динамика нейтрального газа, которая удовлетворяет макроскопическим гидродинамическим уравнениям для сжимаемого и вязкого потока, включающая уравнения сохранения массы, импульса и энергии, связанные с уравнением состояния идеального газа. Такая система, записанная в приближении слабо ионизированной плазмы близка к классическим выражениям уравнений Навье-Стокса. В работе [52] это сделано для ионизированного канала, который формировался в результате прохождения стримером разрядного промежутка в конфигурации провод (анод) – цилиндр (катод), его длина составляла 35 мм, а радиус канала принимался равным 100 мкм. В этой системе изменение макроскопических величин, определяемых состоянием газа (плотность, скорость, энергия, давление), зависело от проводимости, конвекции и диффузионных процессов. Поскольку макроскопические величины являются также функцией своих градиентов, то динамика

нейтрального газа сложна для анализа еще и с той точки зрения, что она чувствительна к малейшим изменениям этих величин.

Для описания кинетики заряженных частиц в [52] использовалось кинетическое уравнение Больцмана для электронов и метод Монте-Карло для моделирования ион-молекулярных взаимодействий (движение ионов под воздействием ускоряющего электрического поля). Кинетические характеристики (функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), константы элементарных процессов, доли энергии, идущие в разные степени свободы и др.) зависят от компонентного состава газа и являются функцией электрического поля [56-60]. Представленные в работе [61] расчеты показали, что функция распределения электронов по энергиям меняется существенно с изменением приведенного электрического поля E/N , но в то же время рассматриваемые изменения процентного состава газа ($70\div 90\%N_2+5\div 20\%O_2+0\div 15\%CO_2+0\div 10\%H_2O$) слабо влияют на характер ФРЭЭ. Автор объясняет это тем, что характер ФРЭЭ определяется в основном азотом, в котором поглощается до 85-90% введенной в газ энергии.

Распределение энергии электронов по степеням свободы в зависимости от приведенного электрического поля для состава газа $6\%O_2+76\%N_2+12\%CO_2+6\%H_2O$, рассчитанное в [52], показывает, что при низких полях (<10 Тд) – энергия тратится на возбуждение вращательных и колебательных степеней свободы, в диапазоне 10-100 Тд основными становятся потери на возбуждение колебательных и электронных степеней свободы, свыше 100 Тд – преобладают электронное возбуждение и диссоциация, а ближе к 1000 Тд необходимо учитывать ионизацию.

Одной из важных проблем, возникающей при анализе физических и химических процессов в стримерных разрядах является пространственно-временное распределение газовой температуры в стримерном канале, образованного в момент прохождения стримера, и его следе (после окончания импульса тока). Экспериментальные измерения температуры, полученные разными методами, указывают, что температура вдоль ионизованного канала в воздухе может возрасти на 10 -100 градусов. Наибольший рост температуры наблюдается вблизи анода [55,62-64]. Максимальный нагрев в канале стримера, как и остывание, зависят от величины начального радиуса, чем он меньше, тем больше величина нагрева и быстрее охлаждение. Обычно радиус стримера $\sim 0.01-0.03$ см, такие значения получены как в расчетах, так и в измерениях [34,65].

На основании динамики и распределения температуры газа вдоль ионизованного канала, полученных в [52], было показано, что влияние гидродинамических процессов слабо влияет на концентрацию основных радикалов O, N и OH за время равное 0.1 сек. С точки зрения моделирования процессов очистки от токсичных примесей, можно считать температуру газа в реакторе постоянной, поскольку доля объема, занятая стримерами, мала, и температура газа в стримерном канале на временах, больше 1 мкс, лишь незначительно превышает фоновую. Таким образом, вносимое стримерами возмущение в основной газовый поток относительно невелико.

Моделирование динамики развития стримера в объеме

Анализ формирования и распространения стримеров положительного коронного разряда может проводиться как в рамках квазидвумерной (или так называемой 1.5-мерной) модели [58, 61,66,67], так и двумерной модели, как это сделано в [68-70]. В 1.5 мерной модели распределение параметров плазмы в канале стримера в направлении, поперечном направлению распространения, принимается заданным в виде некоторой функции. Радиус стримера r_{st} предполагается одинаковым по всей длине стримера. В случае двумерной модели значение r_{st} определяться из расчетов [68-70]. Проведенные численные исследования стримеров для сферы радиуса $R=0.05$ см, длины разрядного промежутка $d=1$ см и напряжения $U=6$ кВ, дают типичное распределение напряженности поля E и концентрации электронов n_e [68,69]: имеется узкий пик напряженности поля E , ширина которого не превышает r_{st} , а значение в максимуме составляет ~ 175 кВ/см, в отличие от работы [53], где максимальное поле достигало 500 кВ/см. Этот пик соответствует головной части стримера, которая распространяется по газу со скоростью $V=10^8-10^9$ см/с, оставляя за собой плазменный канал, в котором $E=5$ кВ/см. Концентрация электронов остается на протяжении всего канала равной $\sim (1-3) \cdot 10^{14}$ см⁻³, тогда как в [53] она больше на порядок. Это связано с тем, что в [53] радиус канала предполагался малым и равным 100 мкм. В [65] отмечается, что результаты расчетов по 1.5-мерной модели сильно зависят от величины r_{st} . Так, увеличение радиуса стримерного канала с 0.1 мм до 1 мм приводит к снижению максимальной концентрации электронов более чем на порядок и уменьшению максимального значения поля с 500 до 130 кВ/см [65].

Особенностью импульсной короны является разветвленная структура стримеров. Исследование ветвления важно с точки зрения эффективной наработки химически активных радикалов. Имеющиеся в настоящее время теоретические работы посвящены в основном описанию динамики одиночных прямолинейно распространяющихся стримеров, поскольку учет искривления траектории и ветвления требует привлечения трехмерных численных моделей. Причина и критерий ветвления до сих пор не выяснены, но известно, что это явление возникает в сильно неоднородном поле и зависит от сорта основного газа. Длина стримерного канала l_{st} зависит от приложенного напряжения [29], и для $U=20-50$ кВ не превышает нескольких сантиметров. Кроме того, в процессе роста возможно ветвление каналов [32], что увеличивает их общую длину. Число стримеров может составлять порядка нескольких десятков на 1 см длины электродов и зависит от условий, включающих амплитуду, форму и длительность импульса напряжения [32,39]. Для конфигурации острие-провод ветвление интенсивнее в 10 раз по сравнению с конфигурацией плоскость-плоскость при той же самой напряженности электрического поля [71]. С ростом напряжения и его крутизны число ветвей стримеров растет. Соседние стримеры влияют друг на друга, изменяя такие характеристики, как скорость стримера,

ток, протекающий через стример, число наработанных активных частиц и др., что было показано при двумерном расчете в [31]. Пространственная структура ветвящихся плазменных каналов стримерного коронного разряда может быть описана в рамках фрактальной теории [72]. Таким образом, моделирование одиночного стримера не дает точное знание о параметрах стримера (радиус, электрическое поле в головке стримера, ток, число и абсолютные концентрации нарабатываемых радикалов и др.), которые зависят как от внешних параметров цепи, так и от взаимодействия стримеров между собой. Тот факт, что число стримеров и их толщина зависят от внешних характеристик электрической цепи, может дать средство для управления этим процессом в различных приложениях.

Как уже сказано выше, в стримерной короне приведенное электрическое поле очень неоднородно и зависит от напряжения, давления в реакторе, размера разрядного промежутка, длительности импульса, скорости нарастания импульса напряжения [27,38, 39,73-76]. В коротких разрядных промежутках основная наработка химически активных компонентов происходит в головной части стримера в области высоких E/N [69,77,78], характерных для первичных стримеров (длительность 20 нс и меньше). Здесь свободные электроны набирают кинетическую энергию в электрическом поле и затем теряют ее в неупругих соударениях с основными компонентами газа H_2O , CO_2 , N_2 , O_2 . В результате получают химически активные вещества: $\cdot OH$, $\cdot N$, $\cdot O$, N_2^+ , O_2^+ , CO_2^+ , N^+ , O^+ , электроны и др. Их концентрации должны находиться в результате совместного решения уравнений неразрывности для компонентов и уравнения Пуассона для электрического поля. Следует, однако, отметить, что расчеты такого рода не решают проблему в целом, поскольку не учитывают всю сложность явления, включающего множественность возникающих стримеров и их ветвление.

Однако, наработка атомов O , как основных радикалов, влияющих на протекание окислительных реакций, в длинных разрядных промежутках и большой длительности импульса напряжения (десятки-сотни наносекунд) происходит, в основном, во вторичном стримере [73-76,78], где приведенное электрическое поле $E/N \sim 100$ Тд. Основной энерговклад тоже реализуется во вторичном стримере [78].

Поскольку наработка химически активных частиц происходит «мгновенно» по отношению к химической конверсии NO , то результаты расчета разрядной фазы являются начальными условиями для дальнейшего описания процессов очистки и могут выполняться независимо.

Моделирование барьерного разряда

Барьерный разряд также широко используется как источник низкотемпературной плазмы [57,79-87]. При атмосферном давлении разряд представляет собой систему микроразрядов, радиусом ~ 100 мкм, и характерной плотностью заполнения ~ 100 см⁻² [79]. Он имеет 4 основные

стадии развития [79], которые частично перекрываются. После приложения напряжения на первой стадии происходит развитие электронной лавины от катода к аноду; на второй стадии формируется объемный заряд, который движется через разрядный промежуток от анода к катоду (движение ионизационной волны, или стримерная стадия). В это же время начинает расти ток. Как только стример перекрывает разрядный промежуток, образуется плазменный канал с характерной концентрацией электронов 10^{14} - 10^{15} см⁻³, скорость наработки заряженных частиц увеличивается на несколько порядков, и ток быстро достигает максимума. На этом, третьем, этапе начинают образовываться радикалы, ионы, возбужденные атомы и молекулы в результате электрон-молекулярных столкновений. Максимальная наработка радикалов происходит во время импульса тока, который частично захватывает третью стадию. Образовавшиеся активные частицы инициируют химические реакции; в то же время, заряд, аккумулируемый на поверхности диэлектрика (анод), вызывает ослабление поля в канале и микрозаряд исчезает. Четвертая стадия характеризуется диффузионным расширением канала, сопровождающимся химическими превращениями и испусканием фотонов. Первые три стадии могут длиться до 100 нс и больше, это зависит от ширины разрядного промежутка, диэлектрика и давления.

Моделирование барьерного разряда основывается на тех же уравнениях [61,69] что и моделирование распространения стримера, только изменяются граничные условия, которые теперь должны учитывать наличие диэлектрика и аккумуляцию на нем поверхностного заряда [79,84,85]. Поля, приводящие к образованию химически активных частиц, заметно ниже максимального поля E_0/N . В [85] приведена динамика электронной плотности и приведенного электрического поля микрозаряда в воздухе при $P=2$ атм для ширины разрядного промежутка 1 мм, толщины диэлектрика на аноде, равной 3 мм, диэлектрической проницаемости $\epsilon=5$ и $E_0/N=159$ Тд. Анализ профилей приведенного электрического поля, электронной плотности, тока и энерговыклада, полученные с помощью 1.5-мерного моделирования [85] развития разряда между анодом, покрытым диэлектриком, и металлическим катодом позволяет сделать важный вывод о месте и времени наработки первичных радикалов. На временах электронной лавины до 10 нс поля достаточно высокие, но концентрация электронов мала. В течение стримерной фазы концентрация электронов быстро возрастает. Поле в стримере усиливается вдоль промежутка, достигая максимальных величин у катода за 3-4 нс. Поскольку ионизационная волна захватывает только малую часть пространства в течение долей наносекунды, процесс диссоциации, ионизации и возбуждения только начинается, и с точки зрения наработки радикалов эта стадия не является основной. Катодный слой, в котором высокие поля, хоть и узкий (несколько мкм), но существует в течение всего разряда и может быть важен с точки зрения наработки атомов N, до 30-80% всех атомов азота в воздухе [85].

На стадии протекания тока поля в канале довольно низкие –100-200 Тд, но эта стадия длится до ~35 нс, в ней происходит основной энерговыход, и число электронов с высокой энергией (согласно ФРЭЭ) может быть достаточным (плотность электронов большая, до 10^{13} - 10^{14} см⁻³), чтобы диссоциировать молекулы кислорода и воды.

С точки зрения моделирования химических процессов важно подчеркнуть, в чем сходство и отличие импульсного коронного и барьерного разрядов. Основное отличие заключается в характере распределения электрического поля. В коронном импульсном разряде, за время прохождения стримера, на всем разрядном промежутке (1-2 см) максимальное значение поля и плотность электронов слабо меняются [69] в отличие от поведения поля в барьерном разряде. Приведенное электрическое поле, в котором нарабатываются химически активные вещества, для коронного разряда в головке стримера - 400-600 Тд, для барьерного разряда в канале микроразряда - среднее поле ~200 Тд; концентрация электронов в обоих типах разряда – $\sim 10^{14}$ см⁻³. Доля объема, занятая стримерами в коронном разряде $F_0=10^{-4}$ - 10^{-3} , в барьерном разряде микроразряды занимают более чем 10^{-2} объема реактора [79]. Радиусы микроразряда и стримерного канала в момент образования имеют близкие значения в диапазоне 0.01-0.03 см. Характерная частота следования импульсов в коронном разряде - $f=1$ -500 Гц, барьерном - $f=20$ -20000 Гц.

Сравнение двух типов разрядов с точки зрения конверсии NO в чистом азоте и в воздухе в зависимости от вложенной энергии приведено в [88]. Результаты экспериментов в барьерном (ДБР) и импульсном коронном разряде (ИКР) даны для разной ширины разрядного промежутка (2-4 мм) в системе коаксиальных цилиндров (для ДБР) и радиуса провода (0.5-1 мм) в конфигурации провод-цилиндр (ИКР). Было показано в [88], что в азоте лучшая конверсия достигается в импульсном коронном разряде, а в воздухе - в барьерном, где эффективное поле ниже. Максимальный выход атомов O в процессе диссоциации происходит в полях ~ 150-200 Тд [59], а этот радикал является основным в окислении NO.

Таким образом, результаты расчета разрядной фазы являются начальными условиями для дальнейшего описания процессов очистки, поэтому плотность активных частиц после окончания разрядного импульса и сорт частиц будут зависеть от приведенного поля E/N . Степень влияния диффузионного расплывания стримерного канала в изменение состава газа на больших частотах (1-2 кГц в барьерном разряде) требует отдельного изучения, что было сделано в наших работах [89,90]. Также на процесс удаления токсичных примесей влияют оставшиеся от предыдущего импульса радикалы, которые изменят фоновый состав газа, и будут реагировать с молекулами газа на протяжении других импульсов. Это значит, что надо учитывать частоту следования импульсов, и расчет проводить для многих тысяч импульсов. Но в целом описание химической конверсии для обоих типов разряда примерно одинаково.

Физические модели

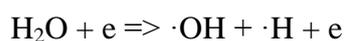
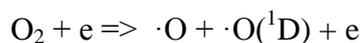
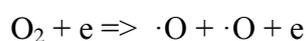
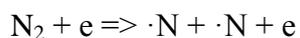
Анализ всей совокупности явлений, происходящих в реакторе, где происходит обработка стримерным разрядом газов, содержащих токсичные вещества, показывает, что маловероятно создать нестационарную, трехмерную, из первых принципов модель, полностью связывающую электрические, газодинамические и химические процессы. Это во многом было бы и непрактично, и нереально. Поэтому численные модели, описывающие процессы в низкотемпературной плазме, охватывают определенные аспекты проблемы, делая разумные предположения относительно других.

При построении физической модели необходимо учитывать ее основную направленность. Задача, которая стоит перед исследователями в области очистки загрязненного воздуха или дизельного выхлопа состоит в следующем. Имеется поток продуктов сгорания, в котором периодически создаются узкие и длинные каналы с химически активными компонентами. Необходимо определить состав газа на выходе из устройства в зависимости от электрической энергии, вложенной в газ за время пребывания его в разрядной камере.

Модель с усредненными по объему источниками химически активных частиц.

В реальном разрядном устройстве энерговыход локализован в стримерных каналах (импульсная корона) и микроразрядах (барьерный разряд), но для упрощения расчетов численные модели химической кинетики рассматривают источники химически активных частиц усредненными по пространству и по времени. Такой метод позволяет получить качественно правильный результат, но усредненные по объему концентрации компонентов значительно ниже концентраций тех же компонентов в стримерных каналах. В связи с этим такие модели не учитывают нелинейные взаимодействия реагентов, приводящие к их взаимному уничтожению, например, между $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{N}$, как это было показано в наших работах [89,91,92].

Для описания процессов в газофазных реакторах для целей очистки обычно используют подход, когда начальная стадия наработки химически активных частиц в стримере рассматривается отдельно от послеразрядной стадии, на которой происходит основное удаление токсичных примесей. При определении начальной концентрации радикалов, наработанных в разряде прямым электронным ударом, большинство авторов учитывают только процессы диссоциации [93-97], считая, что ионизация и электронное возбуждение частиц не играют существенной роли для конверсии NO [98]:



Однако, следует заметить, что возбужденные молекулы азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$ и атомы $\cdot N(^2D)$, $\cdot N(^2P)$, а также ионы при высоких полях $E/N \sim 500$ Тд, оказывают существенное влияние на последующую конверсию, например, увеличивая концентрацию атомов $\cdot O(^3P)$ в реакции $N_2(A^3\Sigma) + O_2 \rightarrow \cdot O + \cdot O + N_2$, или образование CO и атомов $\cdot O$ в реакции $CO_2 + N_2(A^3\Sigma) \rightarrow \cdot O + CO + N_2$. Константы первичных процессов с участием электронов определяются из решения уравнения Больцмана для ФРЭЭ [99]. Величина электрического поля E/N находится разными способами: решением уравнения для электрической цепи [96,98], прямым моделированием разрядной фазы, как это сделано в [100], или путем выбора поля, которое позволяет наилучшим образом описать тестовые экспериментальные данные [94,95]. Величина E/N в расчетах [93-98,100] близка к средней величине поля на разрядном промежутке, равной 50-160 Тд, тогда как для головки стримера $E/N = 400-600$ Тд. Энергетическая эффективность наработки радикалов прямым электронным ударом G_{ij} , т.е. число радикалов, возникших из молекул сорта j на 100 эВ введенной в газ энергии, для постоянного электрического поля определяется как

$$G_{ij} = 100 \cdot \frac{N_j}{N} \cdot \frac{k_{ij}}{v_d \cdot E/N}, \quad (1.1)$$

где N_j – концентрация молекул сорта j , k_{ij} – константа скорости диссоциации, ионизации или возбуждения, v_d – дрейфовая скорость электронов. Следовательно, при фиксированном энергокладе начальные концентрации радикалов сильно зависят от величины приведенного поля. Распределение энергии электронов по степеням свободы в зависимости от приведенного поля приведено в [98], где показано, что максимальный процент наработки атомов кислорода приходится на значения $E/N \sim 150-200$ Тд, тогда как энергетическая эффективность производства радикалов $\cdot N$ и $\cdot OH$ увеличивается с ростом E/N . Энергетическая цена образования нейтральных и заряженных частиц (G -факторы, ур-е (1.1)) в зависимости от поля приведена в [59] для смеси $5\% O_2 + 70\% N_2 + 15\% CO_2 + 10\% H_2O$ для давления 1 бар и температуры 300 К. Концентрация первичных радикалов зависит от вложенной за импульс энергии, которую авторы [93-98,100] усредняют по объему (тем самым уменьшая ее), хотя она вкладывается только в стримерные каналы (или в микроразряды).

На послеразрядной стадии состав изменяется только за счет химических реакций. В работах [59, 101,102] предполагалось, что вся энергия в разряд вкладывается однократно. Усредненные по объему разрядной камеры концентрации активных частиц малы, и, казалось бы, все процессы должны быть линейными относительно этих концентраций. Однако первые измерения показали, что энергетическая цена удаления одной молекулы NO зависит от начальной концентрации NO и возрастает с увеличением энергоклада в газ, т.е. чем меньше остается NO, тем труднее его удалить. Это означает, что активные компоненты имеют интенсивные каналы взаимодействия не

только с основными компонентами продуктов сгорания, но и с малыми примесями, имевшимися в газе (например, NO) или возникшими в нем (NO₂, O₃ и др.). По мере увеличения энерговклада изменяется концентрация этих примесей и, следовательно, меняется взаимодействие активных компонентов с фоновым газом. В этом случае для оценки энергозатрат на удаление вредных примесей нельзя пользоваться результатами, полученными для одиночного импульса в смеси с неизменным начальным составом.

Чтобы учесть частотный режим генерации активных веществ, в работах [94,96-98,100,103] полная энергия, вложенная в разряд, делилась на число импульсов, которое, как правило, меньше их реального количества. Перед началом каждого последующего импульса принималось во внимание изменение состава газа.

При другом подходе импульсное воздействие заменяется непрерывно-усредненным по времени [104], то есть в расчетах используются удельная мощность энергоподвода $W_{dc} \cdot f$ (W_{dc} – средний удельный энерговклад в разрядную камеру за импульс), а не энерговклад в стример за один импульс W_{st} . Такие модели в некотором приближении отражают упомянутые выше изменения состава фонового газа и энергетической цены удаления оксидов. Такой подход к моделированию позволяет провести сравнение результатов нетермической плазменной конверсии NO в N₂ в импульсном коронном и барьерном разрядах, которое приведено в [59,104]. Моделирование проводилось при частоте повторения импульсов 1000 Гц и средней плотности мощности 0.1 Вт/см³ для обоих разрядов. В этих условиях импульсная корона становится слишком интенсивной и близкой к барьерному разряду с точки зрения заполнения стримерами объема реактора. Наши оценки дают долю объема, заполненную стримерами, более чем 10⁻². Эта величина является характерной для барьерного разряда [79]. Для импульсного коронного разряда в эксперименте доля объема обычно составляет 10⁻⁴–10⁻³ [34]. Высокая частота следования импульсов и большая доля объема, занятая стримерами, позволяют использовать метод с усредненным по объему электрическим полем в реакторе для определения концентрации активных частиц и усредненного по объему распределения химически активные частицы.

Модель одиночного канала

Попытка учета пространственной неоднородности распределения активных компонентов по объему реактора (наличие стримерных каналов) сделана в [87,105,106]. Изменение диаметра и температуры одиночного стримера в связи с расширением его в неограниченный объем было принято во внимание в [105,106]. Неограниченный объем предполагает отсутствие взаимодействия между следами стримерных каналов при их диффузионном расширении. Эффективность удаления NO и NO₂ была оценена для одного импульса. Величина электрического поле в головной части стримера принималось завышенной (400-700 кВ/см). Такое рассмотрение

нельзя признать удовлетворительным, поскольку полученные численные результаты даже качественно не согласуются с экспериментами по удалению NO. В значительной степени это связано с отсутствием в модели [105,106] основных параметров, описывающих состояние системы (таких, как средний энерговыход в разрядную камеру и др.).

Учет локального введения энергии в разрядную камеру был осуществлен в работах [54,87, 107,108]. Диэлектрический барьерный разряд представлялся как множество одинаковых, аксиально симметричных равномерно распределенных в объеме микрозарядов. В реальных условиях их радиус варьируется в зависимости от напряжения, вида диэлектрика и т.д. Модель предназначена для описания только одиночного микрозаряда, но считается, что его свойства идентичны свойствам реактора с усредненными характеристиками, такими как энерговыход. Расстояние между микрозарядами выбиралось достаточно большим, чтобы в расчетах волны давления или акустические возмущения заметно затухали, прежде чем дойдут до границы расчетной области, а также, чтобы предотвратить искусственное отражение от соседних микрозарядов. В работах [54,107] это расстояние равнялось нескольким миллиметрам. Начальный радиус канала выбирался равным 10-30 мкм, хотя экспериментальная величина близка к 100 мкм. В расчетах [54] на площадь 1 см² приходился один микрозаряд, в реальных экспериментах плотность заполнения составляет ~100 см⁻². Такой подход приводит к увеличению энерговыхода в разрядную область с 10 Дж/л до 170 Дж/л [54].

Развитие микрозаряда в [54] описывалось гидродинамическими уравнениями аналогичными тем, что представлены в работе [52], но с некоторыми упрощениями: не учитывались ион-молекулярные столкновения и предполагалось, что все потери идут в джоулево тепло. Эти уравнения дополнялись уравнениями непрерывности для компонентов с учетом диффузии и включением источника, учитывающего изменения концентрации в элементарных процессах на стримерной стадии разряда, и в результате химических реакций на последующих стадиях. Расчеты проводились для серии импульсов. Чтобы описать процесс конверсии в целом, эта модель дополнялась уравнениями для электрической цепи, уравнением Больцмана для ФРЭЭ и системой уравнений химической кинетики, аналогично тому, как это было сделано в [98,101].

Результаты расчетов [54] для смеси 8%O₂+86%N₂+6%H₂O, начальной температуры 454 К и давления 1 атм качественно соответствуют результатам [52,53] для температуры, давления и плотности газа, отличаясь в абсолютных значениях. На оси канала температура за 100 нс возросла на 150 градусов, а плотность уменьшилась приблизительно на 30%, которые затем выравниваются за счет диффузии и явлений переноса, вызванных градиентами давления и температуры. Однако следует отметить, что в расчетах значительно завышен энерговыход в микрозаряд за счет уменьшения радиуса и количества микрозарядов на единицу площади, и не учитываются

энергетические потери на внутренние степени свободы, что и привело к заметному росту температуры, и как следствие, к значительному изменению его характеристик.

При подходе, который изложен выше, не учитывается множественность микроразрядов и перекрытие следов каналов в результате диффузии, что изменит среднюю концентрацию веществ в разрядном устройстве. Фактически, рассматривается расширение канала микроразряда в неограниченный объем. Возможности использовать реальные экспериментальные значения ограничиваются вынужденной минимизацией граничных эффектов при численном счете. Таким образом, сравнение с экспериментом может быть только качественное, хотя модель [54,107,] воспроизводит основные физические процессы, происходящие в микроразряде.

В работе [108] все плазмохимические реакции по удалению толуола рассматривались только в канале микроразряда, т.е. использовалась однородная модель. Процессы переноса активных частиц из объема микроразряда не учитывались, поскольку время жизни наработанных в разряде химически активных частиц (за исключением озона) не превышает 100 мкс. И как справедливо отмечают авторы, что в случае удаления окислов азота, не учитывать диффузию озона в окружающий газ нельзя. Толуол с O_3 не реагирует в отличие от NO . Авторы понимали, что локализованный в узких каналах энерговклад приводит к наработке повышенной концентрации химически активных частиц и, в принципе, может привести к появлению нелинейных процессов взаимной рекомбинации наработанных радикалов. Были сделаны соответствующие оценки, что при концентрации толуола 100 и 400 ppm гибель активных частиц в нелинейных процессах рекомбинации мала по сравнению с их потерями в реакциях с толуолом. На постразрядной стадии между импульсами тока на временах больше 5 мс активированная газовая среда каждого отдельного микроразряда успевает за счет диффузионного расширения однородно перемешаться с соседними микроразрядами, приводя к однородной среде с изменившимся составом к моменту следующего импульса.

В работе [87] разряд и стадия послесвечения в потоке газа изучались с помощью похожей нульмерной модели для канала микроразряда в ДБР, однако филаментарная структура ДБР учитывалась путем введения отношения площади поперечного сечения микроразряда к площади электрода в качестве параметра модели. Сравнение двух приближений для моделирования барьерного разряда - постоянного электрического поля и использования внешней RC-цепи, выявило лучшее качественное и количественное согласие последнего подхода с экспериментом с точки зрения энерговклада.

В нашей работе [109] и в работе [110] было продемонстрировано, что небольшой удельный энерговклад за один импульс и большая частота следования импульсов дают лучшую степень конверсии, чем большой энерговклад за импульс с небольшой частотой следования. Скорость прокачки газа также влияет на результат. Следовательно, при моделировании необходимо

учитывать дискретность подвода энергии, как по времени, так и по пространству, как это сделано в нашей работе [111], иначе говоря, расчетная модель должна быть «привязана» к конкретной установке для корректного анализа физико-химических процессов и для того, чтобы можно было прогнозировать будущие результаты.

Модель взаимодействующих каналов представлена в 3-й главе диссертации. В ней учитывается дискретный по времени и пространству характер образования реагентов.

1.4 Сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования конверсии NO в NO₂ в присутствии углеводородов в низкотемпературном плазменном реакторе

При сравнении экспериментальных измерений с результатами расчета следует обратить внимание на то, какой тип реактора используется, состав и температуру газа, методы моделирования и какова цена удаления одной молекулы NO для условий, близких к реальным. Обычно степень очистки определяется при энергокладе ~30 Дж/л, поскольку энергозатраты на электропитание газоразрядных систем не должны превышать 3% от мощности дизельного двигателя, а 1% по грубым оценкам составляет 10 Дж/л. Важнейшим параметром в оценке использования плазменных технологий для очистки газа является энергетическая цена удаления одной молекулы токсичной примеси. Эта величина во многом зависит от организации разряда и эффективности химических реакций (температурный режим и добавки примесей). До недавнего времени цена удаления молекулы NO составляла 100-200 эВ на молекулу. Значительный сдвиг в этой области произошел, когда экспериментально и теоретически было показано, что добавление ряда углеводородов в продукты сгорания существенно увеличило эффективность конверсии NO в NO₂ [18,95,100,101,103, 112-118]. Наилучшими с этой точки зрения добавками, являются пропилен (C₃H₆) и этилен (C₂H₄). При этом цена удаления молекулы NO уменьшилась до 10-20 эВ.

Другой важный момент при сопоставлении результатов состоит в учете методов измерения концентраций. Для определения концентраций углеводородов (НС), воды, СО и СО₂, NO и NO₂ обычно используют инфракрасный фурье-спектрометр. Измерения производятся по истечении некоторого времени (час и более), пока образец газа, взятый для анализа, не придет к некоторому стабильному состоянию [112]. За это время в пробе могут проходить реакции, и состав перед анализом может, вообще говоря, отличаться от первоначального. Кроме того, спектр NO и NO₂ накладывается на спектр H₂O, как показано в нашей работе [114], поэтому концентрации NO и NO₂ чаще всего определяют с помощью хемилюминесцентного анализатора, который измеряет NO и NO_x.

При сравнении расчетов и показаний хемилюминесцентного анализатора для NO_x следует учесть, что при нагреве образца газа в анализаторе до 700-800 °С происходит не только

преобразование NO_2 в NO , но и разложение азотной, азотистой кислоты и других оксидов азота до NO . С другой стороны, на эффективность катализатора в анализаторе, конвертирующего азотсодержащие компоненты в NO , и на точность детекторной ячейки влияют углеводороды, особенно альдегиды [112,113]. В результате анализатор покажет большую концентрацию NO_x , чем это в действительности есть. Если концентрация NO_2 находится вычитанием NO из NO_x , то ее значения тоже будут завышены. Степень отличия зависит от концентрации углеводородов и кислот. Сравнительный анализ влияния HNO_2 , HNO_3 , CH_2O , CH_3CHO на сопоставление экспериментальных и расчетных значений NO_x был проделан в нашей работе [114]. Поскольку в экспериментах обычно не проводится коррекция показаний хемилюминесцентного анализатора, то расчетные значения NO_2 и NO_x могут быть ближе к истинным значениям, чем измеренные.

В предыдущих разделах уже даны основные характеристики различных типов разрядов, описаны методы расчета и особенности физико-химических процессов в низкотемпературных плазменных реакторах, поэтому в этом разделе внимание будет сосредоточено только на сравнении результатов моделирования и эксперимента и особенностях химической кинетики в каждой работе. Основным итогом по обсуждаемым работам даются в таблице 1.3. В анализируемых здесь работах [95,97,100,102,103,115-117,119] используется модель с усредненными по объему источниками химически активных частиц (см. п.1.3), а в нашей работе [114] - модель взаимодействующих каналов (см. раздел 3.1). Значения эффективного приведенного электрического поля лежат в диапазоне $E/N = 100-200$ Тд, кроме работы [97], где $E/N = 50$ Тд. Величина E/N необходима для расчета начальной концентрации первичных радикалов $\cdot\text{N}(^4\text{S}, ^2\text{D}, ^2\text{P})$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{O}(^1\text{D})$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, CO , $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$, $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ и др. Набор рассматриваемых радикалов в каждой работе разный и зависит от состава газа. В нашей работе [114] наряду с кинетикой нейтральных частиц учитываются ионы и электроны.

Стоит отметить некоторые особенности химической кинетики тех работ, которые упоминаются в таблице 1.3. Начальный состав газа для расчетов на стадии послесвечения находился с использованием констант скоростей элементарных процессов с участием электронов [52]. Концентрации химически активных частиц вычислялись в [120] для полей 40 Тд, что является очень низкой величиной для поля в головной части стримера, где нарабатываются первичные радикалы, а в [53] - при очень высоких полях в 2000 Тд, что тоже не соответствует как рассчитанным [66-70,121], так и измеренным значениям [122]. Полный список реакций для разрядной и после разрядной стадии в продуктах сгорания [52] составлял 287 реакций и 39 компонентов, в воздухе с водяными парами [120] - 89 реакций и 33 компонента, список для химической кинетики в осушенном воздухе [53] включал 110 реакций и 16 нейтральных веществ. Сравнение профилей концентрации NO в воздухе для двух случаев: с учетом диффузионных процессов и ростом температуры в канале стримера на 26 К и без учета, показывает, что основной

вклад в разницу величин дает диффузия, хотя правильность абсолютных значений вызывает сомнения по указанным выше причинам [53]. Расчет проводился для одного импульса. Включение в химическую кинетику углеводородов приводит к значительному увеличению числа реакций и компонентов.

Таблица 1.3 Состав газа и условия проведения экспериментов и моделирования в работах, которые анализируются в данном разделе. ИКР – импульсный коронный разряд; ДБР - диэлектрический барьерный разряд; ДБР*- диэлектрический барьерный разряд с сегнетоэлектрическим наполнителем. В скобках - цена удаления NO_x .

Тип Разряда. Ссылка	Состав газа	НС добавки	Конц-ция НС, ppm	Конц-ция NO_x , ppm	Тем-ра К	Эффективность удаления NO (NO_x) %,
ИКР [115]	75% N_2 +10% O_2 + 5% H_2O +10% CO_2	C_3H_6	200 -1200	100	473	80%, 6 Дж/л
			1500	600	373	80%, 30 Дж/л
ДБР [123]	80% N_2 +10% O_2 + 10% H_2O	C_3H_6	500	500	373	90%, 15 эВ/молек. (40%, 32 эВ/молек.)
					533	92%, 15 эВ/молек. (43%, 30 эВ/молек.)
ИКР [117]	90% N_2 +10% O_2	CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8	500	440	473	25%, 45.6 эВ/молек. 76%, 16.1 эВ/молек. 84%, 13.8 эВ/молек. 55%, 23.2 эВ/молек. 5% NO , 143.2 эВ/мол. <i>Все величины для 25.4 Дж/л</i>
ИКР [95] [100] [102]	72% N_2 +18% O_2 + 10% H_2O	C_2H_4 , C_3H_6 C_2H_6	500	500	423, 473	92%, 70 Дж/л
					373	90%, 40 Дж/л
	423, 473	40%, 40 Дж/л 50%, 200 Дж/л				
	90% N_2 +10% O_2	C_3H_6	1000		373	40%, 40 Дж/л
ИКР [116,119]	77% N_2 +10% O_2 + 6% H_2O +7% CO_2	CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8	750	500	700	12%, 75 Дж/л 97%, 7.5 Дж/л 92%, 37 Дж/л 97%, 10.6 Дж/л 97%, 15 Дж/л
					473	100%, 20 Дж/л
					373	100%, 21 эВ/молек
					573	100%, 25 эВ/молек
		84% N_2 +10% O_2 +6% H_2O	C_3H_6	500		473
	90% N_2 +10% O_2	C_3H_6	1000		373	
ДБР [103]	77% N_2 +13% O_2 + 10% H_2O	C_2H_4	2000	500	373	100%, 23 Дж/л 94%, 110 Дж/л (70%, 155 Дж/л)
ДБР* [97]	90% N_2 +10% O_2	C_3H_6	440	550	473	44%, 30 Дж/л
ИКР [114]	(71-74)% N_2 + (17-18.3)% O_2 + (0.8-4.8)% H_2O + 6.7% CO_2 ;	C_2H_4 , C_3H_6	510 – 955	480-500	293 393, 493	См . таблицу 5.1.2 в разделе 5.1

В работе [115] исследовалась возможность одновременного удаления NO_x и сажистых частиц в низкотемпературном плазменном реакторе, а также влияние концентрации пропилена на максимальную эффективность конверсии NO в NO_2 .

Сравнение с экспериментом. Степень конверсии NO в NO_2 составляет 80% при $T=473$ К для разных начальных концентраций оксида азота, равных 215 и 420 ppm, в смеси $75\%\text{N}_2+10\%\text{O}_2+5\%\text{H}_2\text{O}+10\%\text{CO}_2$ с добавками C_3H_6 , взятых в соответствии с формулой $\text{C}_1/\text{NO}_x=6$ (430 и 840 ppm). Результаты сравнения с экспериментом для NO достаточно хорошие, однако данные по C_3H_6 , NO_2 и другим компонентам для этих же условий отсутствуют, как расчетные, так и измеренные. В работе [115] приведено сравнение для продуктов окисления пропилена (CO и CH_2O), но для другого состава газа, $90\%\text{N}_2+10\%\text{O}_2$, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0=1500$ ppm, $[\text{NO}]_0=500$ ppm и $T=373$ К. Расчетные величины соответствуют измеренным. Но для этих условий также нет никаких других результатов. Из-за неполноты информации трудно судить об адекватности описания экспериментов и используемых химических реакций.

В работе [115] экспериментально исследовалась зависимость концентрации NO , NO_2 и NO_x от окисления сажи. Рассматривалось два состава газа: N_2 и $90\%\text{N}_2+10\%\text{O}_2$ при $T=473$ и 523 К. Независимо от того, присутствуют углеводороды (керосин) в смеси или нет наблюдался обратный процесс превращения NO_2 в NO с уменьшением NO_x приблизительно на 20%. Поскольку наличие сажи мешает плазменно-каталитической конверсии (см. ниже в разделе 1.4), то сажа в такой системе должна удаляться в отсутствие NO_2 . Это возможно при термическом окислении сажи в дуговом разряде, как считают авторы [115].

Особенности химической кинетики. Расчеты показали, что степень максимального окисления NO в NO_2 растет с увеличением отношения C_1/NO_x . Для 80% степени конверсии NO требуется, чтобы $\text{C}_1/\text{NO}_x=6$. Дальнейшее повышение максимальной эффективности растет медленно с увеличением C_1/NO_x . Величина энергозатрат, необходимая для одной и той же степени конверсии NO , зависит от концентрации NO . Например, для 100 ppm NO 80% окисления достигается при $W=6$ Дж/л, а для 600 ppm NO - $W=30$ Дж/л. В работе углеводородной (HC) добавкой был пропилен. Выбор каналов для важной в этом процессе реакции $\cdot\text{O}+\text{C}_3\text{H}_6$ был сделан в соответствии с рекомендациями [124] (см. раздел 5.1, (5.1.40)). Выводы авторов об оптимальном соотношении NO и HC нельзя распространить на другие используемые для этих же целей углеводороды. Это было показано в других работах. Кроме того, можно добиться и 100% окисления с меньшим отношением C_1/NO_x при меньшем энергозатрате. Это зависит от разных условий, но многое определяется типом и организацией разряда, как показано в наших работах [109,114] и в работах других авторов [110,125], хотя авторы [115] считали, что стримерные разряды дают близкие результаты и слабо зависят от их типа [104]. Энергетическая цена удаления одной молекулы NO и NO_x как функция степени конверсии для двух температур приведена в

[123], зависимость от температуры - нелинейная. Минимальная цена для удаления 90% NO была 15 эВ/молекула и 32 эВ/молекула - для 40% NO_x, 92% NO - 15 эВ/молекула и 43% NO_x - 30 эВ/молекула для температур 373 К и 533 К, соответственно. Снижение энергетической цены преобразования NO_x было получено в эксперименте для небольших энергозатрат на один импульс и большой частоты повторения разрядных импульсов, и может быть оптимизировано этими параметрами.

Авторы [117] исследуют эффект влияния различных углеводородов на процесс конверсии NO_x в газовых смесях содержащих разный уровень кислорода и углеводородов.

Сравнение с экспериментом. В работе [117] получено достаточно хорошее соответствие для NO, C₂H₄ и C₃H₆ для состава 90%N₂+10%O₂, [NO]₀=440 ppm [C₂H₄]₀=250 ppm и T=473 К. Результаты для NO₂ выше экспериментальных приблизительно в 2 раза. Возможно, это связано с измерениями NO_x хемилюминесцентным анализатором (см. выше). Тем более, что для случая без углеводородов результаты хорошо согласуются с экспериментом. Экспериментальные значения цены удаления одной молекулы NO для состава 90%N₂+10%O₂, [NO]₀=440 ppm и концентрации HC добавки в 500 ppm равнялись 13.8 эВ (84% NO), 16.1 эВ (76% NO), 23.2 эВ (55% NO), 45.6 эВ (25% NO) для C₃H₆, C₂H₄, C₃H₈, CH₄ и 143.2 эВ (5% NO) для случая без HC, соответственно, при W=25.4 Дж/л. Таким образом, добавка пропилена улучшает конверсию на порядок. Однако следует отметить, что вычисления цены удаления проводились для нормальной плотности газа, тогда как эксперимент проводился при T=473 К, и в работе не сказано, что представленные результаты приведены к стандартным условиям. Эксперименты показали, что увеличение начальной концентрации HC добавки свыше 500 ppm (за исключением метана) и доли кислорода в смеси свыше 10% почти не влияет на окисление NO.

Особенности химической кинетики. Авторы [117] считают, что основными реакциями, улучшающими конверсию NO в NO₂, являются реакции с пероксильными радикалами (см. раздел 5.1) и с HO₂[·]. Выбор каналов для реакции O+C₃H₆ был сделан на основе [126], (см. раздел 5.1, (5.1.41)). Пропилен и этилен, по сравнению с другими HC имеют высокую реакционную способность взаимодействовать с ·O и ·OH, поэтому и эффективность окисления NO выше.

Изучению химической кинетики удаления NO при разных температурах в присутствии этилена, этана и пропилена посвящены работы [95,100,102].

Сравнение с экспериментом: Авторы [100] сравнивали свои расчеты с профилями различных компонентов в зависимости от вложенной в газ энергии, полученных в экспериментах [127] для двух температур 423 К и 473 К. Газ состоял из 72%N₂+18%O₂+10%H₂O с добавлением C₂H₄. Хорошее согласие наблюдается для NO, C₂H₄, HNO₃ при W<40 Дж/л, для NO₂, CH₂O, CO

рассчитанные значения превышают измеренные на 25-50% и почти на порядок отличаются концентрации CO_2 . Повышение температуры на 50 К приводит к более высокому уровню CO , CO_2 и NO при $W > 40$ Дж/л, а в расчетах – и к увеличению концентрации формальдегида. Если без этилена при $W = 200$ Дж/л только 50% NO было превращалось в NO_2 , то добавление этилена привело к почти полному окислению NO уже при $W = 70$ Дж/л.

Результаты моделирования [102] в присутствии пропилена с концентрацией 1000 ppm в смеси $90\% \text{N}_2 + 10\% \text{O}_2$ даны вместе с экспериментальными значениями [127]. Так же, как и в работе [116] для тех же условий, хорошо описываются данные по NO , C_3H_6 , CH_2O и хуже для NO_2 . Для смеси, содержащей воду, убыль NO и рост NO_2 в расчете происходят быстрее, чем в эксперименте [128]. Сравнение с другими компонентами в работе [102] не приводится. Этан оказывает гораздо меньшее влияние на эффективность окисления NO в NO_2 даже в присутствии воды. При $W = 40$ Дж/л концентрация NO уменьшилась только на 40%, тогда как в случае пропилена – почти на 90%. Для всех рассматриваемых составов концентрация NO_x почти не изменилась.

Особенности химической кинетики. Авторы [95,100,102] повторяют выводы работы [117] и считают, что основными реакциями, улучшающими конверсию NO в NO_2 в присутствии C_2H_4 , являются реакции с пероксильными радикалами и с $\text{HO}_2\cdot$ (см. раздел 5.1). Выбор каналов для реакции $\cdot\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6$ так же был сделан согласно [126] (см. реакции (5.1.41)). В смеси, содержащей C_2H_6 , окисление NO происходит напрямую с атомом $\cdot\text{O}$ и озоном. Этан реагирует с $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{O}$, но образующиеся далее радикалы $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot$ и $\text{HO}_2\cdot$ не вносят существенный вклад в конверсию NO в NO_2 . В работе [102] построены кинетические схемы конверсии NO для смесей, содержащих C_3H_6 и C_2H_6 , а в [100] – для C_2H_4 .

Работы [116,119] посвящены изучению влияния различных углеводородов на повышение степени конверсии NO в NO_2 в низкотемпературной плазме.

Сравнение с экспериментом. Сравнение концентраций NO и NO_2 для состава газа $84\% \text{N}_2 + 10\% \text{O}_2 + 6\% \text{H}_2\text{O}$, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 500$ ppm, $[\text{NO}]_0 = 500$ ppm, $T = 473\text{K}$ представлено в [116]. В расчете убыль NO и рост NO_2 происходят быстрее, чем в эксперименте. Эти же авторы в [119] провели расчеты по данным других экспериментальных групп. Сопоставление результатов моделирования для состава газа $90\% \text{N}_2 + 10\% \text{O}_2$, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 1000$ ppm, $[\text{NO}]_0 = 500$ ppm, $T = 373\text{K}$ и $T = 573\text{K}$ с измерениями [129] показало хорошее согласие для NO , NO_2 , C_3H_6 и CH_2O при высокой температуре и NO , C_3H_6 и CO при более низкой температуре. Авторы не приводят цену удаления одной молекулы NO (ε). Но оценки, сделанные по приведенным результатам, дают $\varepsilon \sim 21$ эВ/молекула для $T = 373\text{K}$ и $\varepsilon \sim 25$ эВ/молекула для $T = 573\text{K}$ при 100% удалении NO .

Результаты по влиянию этилена на процесс конверсии был проанализирован вместе с экспериментами [100]. Газ состоял из $72\%N_2+18\%O_2+10\%H_2O$, $[C_2H_4]_0=500$ ppm, $[NO]_0=500$ ppm; $T=473$ K. Особенность этих экспериментов – большой энергозатрат, до 200 Дж/л. В целом, результаты моделирования сильно отличаются от измеренных величин. Для энергозатраты 30 Дж/л величина $\varepsilon \sim 33$ эВ/молекула при 75% удалении NO. В эксперименте концентрация C_2H_4 расходуется быстрее, в 2.5 раза больше нарабатывается CO и в 2 раза меньше CH_2O . NO выходит на стационарный уровень в 70 ppm. Сами авторы [100] тоже не смогли добиться хорошего согласия с экспериментом, хотя для C_2H_4 оно достаточно удовлетворительное. Результаты расчета плохо согласуются с экспериментом для смесей, где присутствует вода.

Особенности химической кинетики. В этих же работах [116,119] рассмотрено влияние других HC на процесс конверсии NO в NO_2 для температур 500, 600 и 700 K. В расчетах показано, что алкены (этилен и пропилен) предпочтительнее алканов (метан, этан и пропан). Нет сопоставления результатов при разных температурах. Результаты расчетов в [116] приводятся только для $T=700$ K. Авторы считают основной канал взаимодействия HC с атомом O, но это справедливо для осушенных смесей (о роли радикалов $\cdot O$ и $\cdot OH$ см. раздел 5.1.) Выбор каналов для реакции $\cdot O+C_3H_6$ был сделан в соответствии с рекомендациями [126] (см. реакции (5.1.40)). В расчетах получались очень высокие концентрации метилнитрата (CH_3ONO_2), равные 100-300 ppm, тогда как измеренные значения для аналогичного состава не превышают 10-20 ppm [112,113]. Следовательно, используемый авторами кинетический механизм недостаточно выверен и требует доработки.

Изучению влиянию этилена на процесс конверсии NO_x в диэлектрическом барьерном разряде посвящена работа [103].

Сравнение с экспериментом. Из работы [103] можно оценить степень влияния большой концентрации этилена на концентрации NO и NO_x для состава газа $77\%N_2+13\%O_2+10\%H_2O$. Начальная концентрация NO_x состояла из 430 ppm NO и 70 ppm NO_2 . Авторы учли, что при сопоставлении с экспериментом конечная концентрация NO_x должна включать все окислы азота, азотную и азотистую кислоты в связи с особенностями метода измерения. При добавлении этилена для полного окисления NO потребовалось вложить в газ на порядок меньше энергии, тогда как величина NO_x даже возросла. В отсутствие этилена наблюдается 70% удаление NO_x с ценой 102 эВ/молекула. Авторы сравнили цену удаления одной молекулы NO ε для обоих случаев. В смеси без этилена $\varepsilon=48$ эВ/молекула (эксперимент) и 61 эВ/молекула (расчет) при 90% удалении NO. В смеси с этиленом $\varepsilon=6.0$ эВ/молекула (эксперимент) и 9.6 эВ/молекула (расчет) при полном удалении NO. Следует отметить, что концентрация этилена (2000 ppm) выбрана очень большая, в реальном дизельном выхлопе содержится значительно меньше углеводородов.

Особенности химической кинетики. Расчеты [103] показали, что в процессе конверсии потребляется 700 ppm C_2H_4 и нарабатывается 200 ppm гликольальдегида $ONCH_2CHO$, 60 ppm CH_2O и 30 ppm окисла этилена C_2H_4O . Роль радикала $\cdot OH$ при взаимодействии с C_2H_4 намного важнее роли атома O, в связи с относительно низкой скоростью реакции $C_2H_4+O\cdot$. Время жизни гидроксила в смеси с C_2H_4 от 100 до 1000 раз меньше, чем в смеси без этилена.

В работе [97] представлено большое количество экспериментальных данных, в том числе по конечным продуктам окисления C_3H_6 в процессе конверсии NO в NO_2 , что позволило авторам проанализировать систему реакций, использованной при моделировании.

Сравнение с экспериментом. Для смеси 90% N_2 +10% O_2 , $[C_3H_6]_0=440$ ppm, $[NO]_0=500$ ppm; $[NO_2]_0=50$ ppm и $T=373$ K получены расчетные и экспериментальные результаты для концентраций C_3H_6 , NO, NO_2 , CO, CO_2 , CH_2O , CH_3CHO и CH_3ONO_2 . Хорошее согласие достигнуто для оксидов азота и удовлетворительное - для других компонентов, за исключением метилнитрата. Измеренная концентрация CH_3ONO_2 в два раза выше. Кроме указанных веществ, в работе представлены графики для других конечных продуктов окисления C_3H_6 , отличие между величинами – в несколько раз. Так, измеренные концентрации C_2H_4 и CH_3OH соответственно в 2 раза ниже и в 3 раза выше рассчитанных. В отличие от других работ, указанных в таблице 1.3, конверсия NO в NO_2 в [97] заметно хуже, чем в [102,115,116,119], даже для таких же условий, только с концентрацией пропилена в 2 раза больше. Авторы не приводят цену удаления одной молекулы NO, но оценка ϵ для $W=30$ Дж/л дает 44 эВ/молекула при 44% удалении NO. Этот результат сравним с результатом без пропилена, как это будет видно из нашей работы [114], и с точки зрения дальнейшей конверсии NO_2 на катализаторе не приемлем. Это объясняется, в основном, двумя причинами. Первая – неэффективность такого рода разряда (ДБР с сегнетоэлектрическим наполнителем) для окисления NO в NO_2 , и вторая - отсутствие паров воды.

Особенности химической кинетики. Поскольку в разряде [97] значение $E/N=50$ Тд низкое, (оно оценено из сравнения экспериментальных и расчетных данных по разложению C_3H_6), то авторы [97] ограничились только одним элементарным процессом – диссоциацией кислорода, и учитывали только начальную концентрацию атомов $\cdot O$. В работе приводятся схемы реакций с участием C_3H_6 и $\cdot O$, C_3H_6 и $\cdot OH$, CO/ CO_2 и альдегидов с $\cdot O$ и $\cdot OH$. Каналы реакции $C_3H_6+O\cdot$ выбраны согласно [126] (см. раздел 5.1, (5.1.40)). Эта реакция является основной для данной смеси. Авторы считают, что даже в присутствии паров воды, – основной канал получения $\cdot OH$ – реакции с углеводородами, справедливо полагая, что прямым электронным ударом OH нарабатывается мало, но они не учитывают другой важный канал $\cdot O(^1D)+H_2O=\cdot OH + \cdot OH$, т.к. $\cdot O(^1D)$ в списке первичных радикалов отсутствует. Авторы [97] обсуждают выбор каналов реакции $C_3H_6+O\cdot$, следуя логики нашей работы [114] (см. раздел 5.1), где, по-видимому, впервые

было обращено внимание на разночтение в литературе по каналам и продуктам этой реакции и численно проанализированы разные варианты с учетом соответствия эксперименту. Следует заметить, что исследования [97] проводились в простой смеси, отличающейся от реального дизельного выхлопа. Многие процессы, связанные с первичной наработкой радикалов электронным ударом не учитываются. Предложенная в [97] модель требует доработки (хотя авторы считают иначе), как с точки зрения описания разряда, так и с точки зрения химической кинетики, поскольку нет хорошего согласия по многим основным и малым компонентам, являющимися конечными продуктами окисления C_3H_6 .

Химия нетермической плазмы с углеводородами сложна и не до конца понятна. Авторы приведенных выше работ отмечают важный процесс взаимодействия C_3H_6 с атомом O и радикалом OH. Авторы [112,113] провели специальный эксперимент, чтобы понять относительную важность этих активных веществ в окислении C_3H_6 в плазме. Результаты исследования показали, что атомы $O(^3P)$, по-видимому, являются основным инициатором химии C_3H_6 при температуре $180^\circ C$, при заметном потреблении C_3H_6 . В литературе есть некоторые рекомендации по каналам и продуктам реакции C_3H_6+O . Как отмечалось в работе [130], экспериментальные результаты показали, что полная константа скорости этой реакции достаточно точна, а наибольшая неопределенность связана с соотношением между каналами этой реакции, которые дают те или иные продукты. В моделировании разные авторы используют различные каналы и их соотношения между собой. Авторы [115], [116,119] и [117] включили данные [124] и [126] в химическую кинетику окисления. [54,101] использовали рекомендации [131]. Неоднозначность выбора канала такой критически важной реакции требует дополнительного исследования, в том числе численного. Сравнение экспериментальных результатов и результатов моделирования удаления NO_x с и без C_2H_4 в газовой смеси, состоящей из N_2 , O_2 и H_2O , было представлено в работах [102] и [103] в коронном и барьерном разрядах. Однако результаты расчетов для продуктов процесса очистки отличались от экспериментальных данных, особенно для CO и CH_2O [102].

Таким образом, сравнение с экспериментами в большинстве описанных выше работ проведено для газовых составов, не содержащих CO_2 , а иногда и паров воды. Вода – очень важный компонент конверсии NO в NO_2 в присутствии C_2H_4 и C_3H_6 . Они являются наиболее эффективными HC добавками с точки зрения уменьшения энергозатрат для окисления NO. Представленные результаты свидетельствуют о том, что в настоящее время имеющиеся кинетические схемы и методы моделирования достаточно хорошо могут описать изменение концентраций NO, NO_2 , C_2H_4 и C_3H_6 , и в меньшей степени – концентрации малых компонентов, таких как CO, CH_2O , CH_3CHO , CH_3ONO_2 , CH_3ONO и некоторых других. Уровень согласия с

экспериментами – разный и зависит от состава газа и температуры. Степень конверсия NO немонокотонно изменяется с ростом температуры. Наиболее адекватное описание достигнуто в работах [100,103,117] и в нашей работе [114].

Экспериментальному и теоретическому исследованию удаления NO_x из синтетического дизельного выхлопа в присутствии этилена и пропилена, посвящена наша работа [114]. Результаты этой работы проанализированы в разделе 5.1.

Влияние сажи на конверсию NO в NO₂

Одной из важных проблем в очистке дизельного выхлопа в системе плазма - катализатор является наличие сажи. В типичном дизельном выхлопе массовая концентрация сажи равна 20-200 мг/м³. Размер частиц и их плотность зависят от режима сгорания топлива. Типичные величины - 100 нм и 10⁸ см⁻³, соответственно. Сажистые частицы состоят из 87-95% С, 1% Н, 4-11% О.

При изучении процесса удаления сажи из реального дизельного выхлопа [132,133], использовался реактор на основе барьерного разряда, который был соединен с фильтром для улавливания сажистых частиц, чтобы увеличить время нахождения сажи в устройстве. Более чем 95% сажи было удалено, деструкция сажи происходила с образованием СО и СО₂. Авторы [132,133] наблюдали, что окисление сажи происходит главным образом в присутствии NO₂, тем самым демонстрируя важность NO₂ в этом процессе.

Моделированию влияния сажи на процесс конверсии NO_x посвящены работы [134,135]. Исследуемый состав газа состоял из O₂, N₂, CO₂, H₂O, в качестве примесей были NO, C₃H₆, H₂, CO. Расчет проводился в приближении однородного распределения компонентов по объему (см. раздел 1.3). Газофазная кинетика включала химические реакции, описанные в разделе 5.1. Наличие сажистых частиц потребовало добавить реакции адсорбции и десорбции на поверхности (Su):



Вклад радикалов $\cdot\text{O}$ и $\cdot\text{OH}$ в окислении сажи составляет ~1%, более 99% приходится на реакцию (1.4). Кроме этих реакций есть некоторые данные по взаимодействию сажи с β -гидроксиалкил пероксильными радикалами, в случае добавки C₃H₆ это H₃CH(OH)CH₂OO \cdot и CH₃CH(OO \cdot)CH₂OH. В работе [134] проведено параметрическое исследование влияния этого процесса на концентрацию NO и NO₂ в смеси.

В отсутствие сажи конверсия NO в NO₂ происходит в основном в реакции (5.1.5) с HO₂ \cdot с образованием $\cdot\text{OH}$, и через β -гидроксиалкил пероксильные радикалы (β HAPs), приводящие к

наработке $\text{NO}_2\cdot$ [135] (см. рисунок в разделе 5.1.3). Реакция $\cdot\text{OH}+\text{C}_3\text{H}_6$ начинает цепь реакций, которая приводит к образованию βNAPs . Поэтому можно сказать, что реакция $\text{NO}_2\cdot$ с NO приводит к образованию βNAPs , а те вместе с NO – к образованию $\text{NO}_2\cdot$. Таким образом, продукты реакции конверсии NO в NO_2 сами стимулируют дальнейшую конверсию NO в NO_2 . При участии сажи в этом цикле процесс более выражен благодаря гетерогенной реакции $\text{NO}_2\rightarrow\text{NO}$ (1.4). Концентрация адсорбированного NO_2 зависит от степени вероятности этого процесса, константы десорбции NO , размера частиц и их количества, доли свободной поверхности сажистой частицы, способной адсорбировать NO_2 . Степень и характер влияния этих параметров на конверсию NO в NO_2 и концентрация продуктов этой конверсии показаны в расчетах [134]. Дезактивация βNAPs на саже приводит к уменьшению концентрации βNAPs в объеме, и, следовательно, к уменьшению скорости окисления NO . Если диаметр частиц сажи и их плотность малы – 40 нм и 10^7 см^{-3} , соответственно, то их влиянием на конверсию NO_2 в NO можно пренебречь. Сажа приводит к более медленному росту NO_2 и спаду NO . На концентрацию NO_x сажа не влияет. Однако в экспериментах [115] реакция NO_2 с частицами, содержащими углерод, приводила к уменьшению NO_x , но уровень снижения в смеси $10\%\text{O}_2+90\%\text{N}_2$ при $T=523 \text{ К}$ был менее 30%.

В реакции (1.4) в одном элементарном акте кроме NO еще производится одна молекула CO . Если не учитывать дезактивацию βNAPs на саже, то выход CO будет приблизительно на 65% больше, чем без сажи [132]. Учет дезактивация βNAPs приводит к уменьшению этой разницы. Десорбция CO уменьшает объем сажистой частицы. За достаточно большое время нахождения в реакционном объеме (3 секунды в [135]) количество сажи практически снижается до нуля.

Что касается других продуктов конверсии, формальдегида и ацетальдегида, то с учетом гетерогенных процессов на саже их концентрация возрастает до трех раз с увеличением энергозатрат до $6\times 10^4 \text{ Дж/нм}^3$ [134,135].

В работах [134,135] расчеты приводятся без сравнения с экспериментом. В ранее опубликованных работах [96,101] также нет сопоставления с измеренными концентрациями для газофазной кинетики окисления, и, кроме того, константы некоторых скоростей реакций, инициируемых взаимодействием $\cdot\text{O}+\text{C}_3\text{H}_6$ и $\cdot\text{OH}+\text{C}_3\text{H}_6$, вызывают сомнения (см. раздел 5.1). Поэтому о влиянии сажи на процесс конверсии NO в NO_2 можно говорить только на качественном уровне, не обсуждая конкретные значения.

В заключение можно сказать, что для системы очистки, состоящей из плазмохимического реактора и катализатора, с точки зрения работы катализатора важен процесс окисления NO в реакторе. Эта стадия является энергетически лимитирующей. Наличие сажи приводит к большим энергетическим затратам. Ее присутствие невыгодно для такой системы. Поэтому сажу надо удалять до поступления смеси в реактор. Или, возможно, - после реактора, если частицы сажи

малых размеров и не влияют на конверсию NO в NO₂. Но самый лучший путь – оптимизация процессов горения в дизельном двигателе.

1.5 Особенности удаления летучих органических соединений с помощью плазмы

Летучие органические соединения (VOCs - volatile organic compounds), которые оказываются в земной атмосфере или в воде, как правило, являются результатом деятельности человека. Их скопление в городской среде, в помещениях может вызвать проблемы со здоровьем. Источником VOCs является химическое, текстильное, медицинское, пищевое производство, места общественного питания (нежелательные запахи), переработка продуктов сельского хозяйства, в том числе использование биомассы для производства топлива, как одного из перспективных направлений в мировой энергетике: от 10% до 14% производимой в мире энергии вырабатывают из топлива, полученного из биомассы. Разработано несколько технологий получения водородсодержащих топлив из биомассы: метанол, водород или био-дизельное топливо. Одной из них является газификация с преобразованием биомассы в биогаз (синтез-газ) с типичным составом 15-21% H₂, 10-22% CO, 11-13% CO₂, 1-5% CH₄, остальное составляет N₂. Биогаз содержит значительное количество (~ 10³ ppm) тяжелых углеводородов, таких как нафталин, бензол, толуол и другие, указанные в таблице 1.4 [136], которые конденсируются в последующем в оборудовании, что приводит к серьезным эксплуатационным проблемам. В настоящее время проблема удаления тяжелых углеводородов является слабым местом в использовании биогаза как для производства энергии, так и для химического производства различных веществ.

Таблица 1.4 Состав углеводородных примесей в биогазе

Компоненты	Формула	Масс. %	Компоненты	Формула	Масс. %
Бензол	C ₆ H ₆	67.56	Фенантрен	C ₁₄ H ₁₀	4.27
Толуол	C ₇ H ₈	1.28	Флуорантен	C ₁₀ H ₁₀	2.83
Нафталин	C ₁₀ H ₈	17.86	Пирен	C ₁₆ H ₁₀	2.94
Фенол	C ₆ H ₆ O	0.12	Инден	C ₉ H ₈	1.35
Бифенил	C ₁₂ H ₁₀	0.50	Флуорен	C ₁₃ H ₁₀	0.53

Способы удаления тяжелых углеводородов. Основная проблема в удалении тяжелых углеводородов из биогаза связана с уменьшением затрат энергии на очистку. Прогнозированию результатов процесса мешает отсутствие многих данных по плазмо-химическим процессам в биогазе с участием тяжелых углеводородов для средних температур смеси. Наиболее

эффективным методом удаления VOCs является или полное окисление, или пиролиз при температуре выше 700°C, или использование катализатора, для которого требуется температура несколько сотен градусов по Цельсию. Тем не менее, в случае больших потоков и/или низкой концентрации VOCs (но значительно выше предельно допустимой) требуется большое потребление энергии. Основным итог по обсуждаемым ниже работам дается в таблице 1.5. В настоящее время широко исследуется плазменный метод окисления органических соединений в сочетании с катализатором [15]. При этом создание неравновесной низкотемпературной плазмы с высокой концентрацией химически активных частиц, как первой ступени окисления, считается очень перспективным.

Разные источники плазмы были предложены для целей удаления углеводородов и широко представлены в литературе с точки зрения энергоэффективности. В [137-139] была продемонстрирована возможность очистки биогаза от таких углеводородов импульсными коронными стримерными разрядами, в том числе с применением катализатора. Синергетический эффект совместного участия плазмы разряда и катализатора при удалении тяжелых углеводородов аналогичен тому, что было показано для окислов азота в присутствии углеводородов. Доля удаленного нафталина в зависимости от удельного энерговклада и от времени нахождения в реакторе в конфигурации проволока-цилиндр с расположенным внутри катализатором сильно меняется в зависимости от участия или нет в процессе очистки катализатора или плазменного реактора. Температура смеси 90%N₂+10%CO₂ в плазменном реакторе составляла 300 °C [139], тогда как для удаления нафталина только катализатором температура была значительно выше: 700-800°C. Эффективность удаления при совместном действии плазмы и катализатора значительно возрастает: 140 кДж/нм³ при 100% удалении C₁₀H₈ против 260 кДж/нм³ и удалении 33% C₁₀H₈ только одним катализатором. Для последовательного использования плазмы и катализатора для 100% очистки надо 250 кДж/нм³. Следует сказать, что в отличие от оксидов азота для удаления тяжелых ароматических углеводородов требуется значительно больше энергии (см. таблицу 1.3 и таблицу 1.5).

Высокая эффективность совместного использования плазмы диэлектрического барьерного разряда и разных катализаторов для удаления 5000 ppm нафталина из воздуха (а также из N₂ или O₂) была продемонстрирована в экспериментах [15]: эффективность 88% при энерговкладе 320 Дж/л с катализатором TiO₂ и температуре меньше 150 °C. В работе также приведены результаты при раздельном использовании плазмы и катализатора с определением конечных продуктов конверсии, используя инфракрасные спектры поглощения.

Роль электронно возбужденных состояний азота. Предметом наибольшего интереса во многих работах по очистке газа от тяжелых углеводородов является выявление ведущих реакций и побочных продуктов в процессе удаления. Некоторое время назад информация о химической

кинетике взаимодействия тяжелых углеводородов с активными компонентами плазмы (ионами, радикалами, возбужденными молекулами и атомами) была довольно скудна. В работе [139] предполагалось, что основным радикалом, разрушающим нафталин, является атом O, который получается в результате диссоциации CO₂ электронным ударом. Разложение примесей этих углеводородов (главным образом, толуола) в воздухе, в чистом азоте и в азоте с добавлением O₂ и H₂O было экспериментально исследовано с использованием нескольких видов разрядов и электронного пучка [140 -148]. Ключевая роль возбужденной молекулы азота N₂(A³Σ) и возбужденного атома азота N(²D) в раскрытии (разрыве) углеводородного кольца обсуждается в [143], где в атмосферном воздухе для удаления циклогексанона (C₆H₁₀O) использовались тлеющий разряд высокого давления и филаментированный разряд переходного типа стример-искра. Средняя эффективность удаления достигала 50-60% в зависимости от типа разряда, полярности и начальной концентрации примеси. Анализируя ИК-спектры газовой фазы и твердых продуктов, авторы рассмотрели механизмы разложения и возможные пути реакций, происходящих в разрядной камере. Сильное излучение возбужденных состояний N₂(C³Π) и N₂(B³Π), наблюдаемое в экспериментах [144] в чистом азоте с примесью толуола, подтверждает предположение о высокой концентрации метастабильных молекул азота и их ведущей роли в разрушении ароматических углеводородов. Общая эффективность удаления толуола была низкой, ~ 10-40%, и зависела от влажности и типа разряда.

В [146] разрушение толуола в газе O₂/N₂/H₂O атмосферного давления диэлектрическим барьерным разрядом (ДБР) было проанализировано методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометром. Для выявления путей реакции авторы применили метод изотопного мечения. Они пришли к выводу, что атомы N(²D) не участвуют в образовании макромолекул, а реагируют только с небольшими молекулами и радикалами. С их точки зрения, только электроны и возбужденные атомы кислорода в столкновениях с толуолом разрушают кольцо. Однако их предположение о ведущей роли возбужденных атомов кислорода сомнительно, поскольку последние быстро гасятся молекулами азота. Хроматографический анализ побочных продуктов конверсии C₇H₈ в чистом N₂ в работе [145] свидетельствует о реакции толуола с метастабильными состояниями азота, что доказывает их эффективность.

Влияние O₂. Добавление к N₂ нескольких процентов O₂ улучшает удаление толуола [142,145] и п-ксилола [141]. Например, в [145] в чистом N₂ при 250 °C для удаления 94% C₇H₈, начальная концентрация которого была 100 ppm, потребовалось 250 Дж/л, а добавление к азоту 10% O₂ или 5% H₂O улучшило очистку до 99% при энергокладе 225 Дж/л. С увеличением молярной доли O₂ до 20% эффективность удаления снижается и становится ниже, чем в чистом N₂ и Ar [141,142]. Лучший результат по удалению 100% п-ксилола был получен при добавлении 5% O₂ – 7.1 г/(кВт ч), или 557 эВ/молекула, при [C₆H₄(CH₃)₂]₀ = 500 ppm. Лучший результат по

удалению толуола был получен в экспериментах [147]: 100% удаления 100 ppm C_7H_8 при 50 Дж/л. Для этого использовали реактор с импульсным диэлектрическим барьерным разрядом совместно с катализатором на основе MnO_x , длительность импульса напряжения была 5 нс. В [142] лучшее удаление толуола достигалось при концентрации $[O_2] = 0.3\%$. В [141] влияние содержания O_2 связано с изменением функции распределения электронов по энергиям из-за реакций прилипания электронов к O_2 . Увеличение содержания кислорода ограничивает плотность электронов в реакторе диэлектрического барьерного разряда и снижает мощность, вложенную в плазму. Другое объяснение немонотонного поведения эффективности удаления, приведенное в [142], заключается в следующем: рост молярной доли O_2 приводит к уменьшению плотности атомов O (из-за процесса образования O_3), реагирующих с летучими органическими компонентами (VOCs). Чтобы сделать определенный вывод о влиянии O_2 , необходимо рассмотреть эффективность удаления, нормированную на плотность энергии, как функцию молярной доли O_2 . Такой анализ был выполнен в [144], где, в отличие от [142], добавление к N_2 любого количества O_2 улучшило удаление. Эта разница в эффекте добавления O_2 , возможно, связана с различием в типах разрядов: ДБР в [142] и DC в [144].

Влияние H_2O . Другим активным компонентом является гидроксил OH, реакционная способность которого на один-два порядка выше, чем у радикала O. В газовых разрядах OH образуется как при диссоциации молекул H_2O электронным ударом, так и в реакциях перезарядки [148]. Влияние H_2O на удаление полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) было экспериментально изучено в системах с ДБР [141,145] и с электронно-лучевой трубкой [140,148]. В общем, присутствие H_2O улучшает удаление ПАУ, влияние паров воды зависит от состава фонового газа и температуры. В [140] предполагалось, что в первую очередь ПАУ взаимодействует с радикалом OH, а за этой реакцией следуют другие реакции, потому что OH является наиболее эффективным для разложения VOCs. Однако это предположение сомнительно, поскольку константа скорости реакции ПАУ с OH [148] на один-два порядка меньше, чем с $N_2(A^3\Sigma)$ [150]. Исследование образования OH и его реакционной способности в гомогенной плазме высокого давления проводилось в смесях N_2/O_2 , содержащих C_2H_6 и C_2H_4 в диапазоне концентраций 1000-5000 ppm [151]. Плотность OH была измерена с помощью LIF во время послесвечения фото-триггерного разряда. Это исследование дает важную информацию об источниках гидроксила в разное время послесвечения. Однако результат анализа [151], основанный на изменении константы скорости реакции $H+O+N_2 \rightarrow OH+N_2$ с целью объяснения экспериментальных данных, не совсем убедителен, поскольку результаты кинетических расчетов зависят также от выбранных продуктов диссоциации этана или этилена электронным ударом. Кроме того, вывод может быть изменен, если учесть взаимодействие углеводородов с $N_2(A^3\Sigma)$.

Роль ионно-молекулярных реакций. В плазме, помимо химических реакций между нейтральными веществами, в процессе удаления могут участвовать ионно-молекулярные реакции. Их влияние на разложение VOCs до конца не изучено. Полезная информация об ионном составе в смесях воздуха с изо-октаном и н-гексаном и об эффективности удаления VOCs была получена в [152] с использованием масс-спектрометрии с ионной химией при атмосферном давлении (Atmospheric Pressure Chemistry Ionization Mass Spectrometry (APCI/MS)). В отрицательных коронных разрядах постоянного тока наблюдались только сольватированные отрицательные ионы $O_2^-(H_2O)_n$ ($n=0-2$). В положительной короне постоянного тока были обнаружены различные положительные ионы $C_nH_{2n+1}^+$. Оценка [141] скоростей диссоциации п-ксилола электронным ударом, ион-молекулярных взаимодействий и реакций с радикалами для условий ДБР показала, что диссоциация электронным ударом наиболее важна на стадии разряда, радикальные механизмы являются ведущими реакциями в период послесвечения, тогда как вклад ионов незначителен. Авторы [9,49] полагают, что ионно-молекулярные реакции не могут сильно изменить состав продуктов реакций, они могут влиять только на ионный состав. Согласно экспериментальным результатам [152,153], значительно лучшее удаление изо-октана и н-гексана достигается в отрицательной короне постоянного тока во влажном воздухе с добавками: для удаления 500 ppm н-гексана потребовалось 3 кДж/л, а в сухом воздухе – 20 кДж/л. Процесс, вызванный отрицательной короной постоянного тока, в обязательном порядке носит радикальный характер, с активными компонентами O, OH, O₃. В положительном коронном разряде постоянного тока генерируемый процесс включает в себя реакции перезарядки с участием углеводородов и ионов основных компонентов [152]. Однако в реакторе с импульсным коронным разрядом при положительной полярности для удаления 500 ppm н-гексана в сухом воздухе потребовалось 1 кДж/л [154], т.е. этот тип разряда оказался эффективнее DC короны, как во влажном, так и сухом воздухе, для любой полярности. Исследование химического пути трансформации этил ацетата в воздухе при комнатной температуре в положительной и отрицательной короне постоянного тока, и в импульсном коронном разряде проведено в работе [155]. В ней были выявлены те же механизмы окисления, как и в работе [152], и лучший результат был получен в импульсном коронном разряде и в отрицательной DC короне: 95% $CH_3COOCH_2CH_3$ было удалено при энерговкладе 3 кДж/л во влажном воздухе. Почти во всех экспериментах около 1-5% продуктов находятся в конденсированной фазе. Количество нелетучих продуктов меньше в присутствии O₂ и H₂O, поскольку образуются окисленные углеводороды, CO и CO₂. В чистом N₂ были обнаружены аминокислоты и аминокислотосодержащие группы [143,145]. Образование в объеме реактора газофазных и твердых продуктов в жидком н-гептане под воздействием микроволнового разряда при температурах 700-1700 К было исследовано численно в работах [156,157]. Было показано, что диссоциация н-гептана на больших временах осуществляется термическим путем.

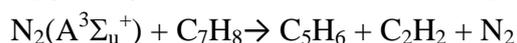
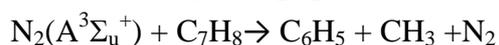
Влияние температуры. Влияние температуры газа на удаление ПАУ может иметь немонотонный характер, но обычно рост температуры увеличивает скорость разложения [138,141,145]. В [145] эффективность удаления 100 ppm толуола в смеси N_2/O_2 (10%) при 100°C и 250 °C составляла 96% для вложенной в газ энергии 300 Дж/л и 99% при 225 Дж/л, соответственно. Однако при разложении формальдегида [158] лучшая эффективность достигается при $T=20^\circ C$ в чистом азоте, чем в сухом воздухе, но при $T=300^\circ C$ удаление в сухом воздухе лучше, чем в N_2 : удаление 96% CH_2O из 150 ppm при энергокладе 25 Дж/л и 97% CH_2O - при 75 Дж/л, соответственно. Поведение деградационных кривых показывает, что при низких значениях энергоклада процесс разложения подчиняется экспоненциальному закону, при больших энергокладах включается процесс нелинейной убыли радикалов. Качественное объяснение этих результатов авторы [158] видят в конкурентном влиянии тушения метастабильных состояний азота в реакциях с CH_2O и окисления CH_2O .

Температурный эффект может быть связан с изменением плотности газа N (при постоянном давлении), констант скорости химических реакций и временем пребывания в реакторе. В стримерных разрядах изменение температуры и, следовательно, плотности газа, приводит к изменению плотности электронов n_e , что согласуется с законом масштабирования $n_e \sim N^2$, при этом приведенное электрическое поле E/N слабо зависит от температуры (см., например, [68,159]).

Моделирование процесса удаления ПАУ является сложной задачей из-за отсутствия данных, необходимых для моделирования плазмохимической кинетики при промежуточных температурах газа. Реакционный механизм с участием ПАУ был в основном разработан, и были получены константы скоростей процессов для задач горения и высокотемпературного окисления ($T > 1000$ К) [160]. Результаты упрощенного моделирования процесса удаления электронным пучком в воздухе и импульсным стримерным разрядом в синтетическом газе (без кислорода, имитация биогаза после газификации биомассы) представлены в [148] и [138], соответственно. В этих работах фаза разряда не рассматривалась, и кинетические схемы не включали важных реакций с участием возбужденных молекул и атомов азота, поэтому расчетные результаты и эксперимент заметно отличаются друг от друга. Авторы [138] считают, что большое различие связано с тем, что не учитываются реакции между радикалами (нелинейный фактор), приводящие к замедлению процесса удаления нафталина. Подробная кинетическая схема с включением возбужденных электронных и колебательных состояний молекул N_2 и O_2 была использована в модели [151] для описания временной эволюции концентрации OH в переходной однородной неравновесной плазме. Некоторая информация о константах скоростей реакций возбужденных атомов и молекул азота и радикалов OH с углеводородами представлена в [150] и в статьях, касающихся распада N_2-H_2 плазмы и удаления NO в N_2 и его смесях с CO и O_2 [161,162].

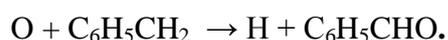
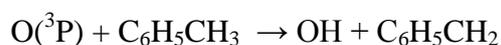
Экспериментально полученные константы скоростей ионно-молекулярных реакций с ацетиленом, бензолом и нафталином, а также как и продукты реакций, приведены в отчете [163].

Удаление толуола: эксперимент. Более подробное экспериментальное исследование удаления толуола в чистом азоте и в смеси N_2/O_2 было проведено в работе [164] в плазмохимическом реакторе с высоким импульсным напряжением на основе ДБР. Цель авторов [164] - понять физические и химические механизмы, связанные с разложением толуола, с определением промежуточных и конечных продуктов этого процесса. На основе анализа концентрации озона на выходе из реактора ДБР авторы получили ценную информацию о наработке и реакционной способности атома кислорода. Было получено, что толуол эффективно удаляется в азотной плазме. Нарботка метана и ацетилена, обнаруженная ИК-Фурье спектрометром, указывает на то, что углеводород удаляется благодаря процессам диссоциации с участием электронов и возбужденных состояний азота:

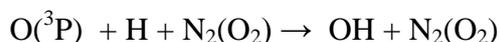
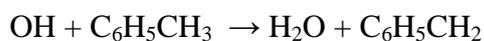


Продукты этих реакций были получены в расчетах *ab initio*. Поэтому два канала считаются основными: разрыв кольца с образованием ацетилена и диссоциация толуола с образованием метильного радикала. Эффективность удаления толуола увеличивается с увеличением температуры, это показывает, что столкновения с возбужденными состояниями азота (в частности, метастабильными), вероятно, более эффективны, чем столкновения с электронами. Кроме того, концентрация C_7H_8 мала (100 и 400 ppm), чтобы диссоциация прямым электронным ударом была значимой.

Эффективность удаления 400 ppm толуола росла при добавлении кислорода к азоту [164] при $T=50$ °C. Однако одинаковая энергетическая эффективность была получена как при 1.5%, так и при 10% O_2 . Тушение возбужденных состояний азота молекулами O_2 снижает скорость разложения толуола, однако благодаря окислительным реакциям удаление толуола в смеси N_2/O_2 лучше, чем в чистом азоте. Присутствие $C_6H_5CH_3$ в смеси N_2/O_2 вызывает значительное снижение концентрации озона: без толуола концентрация озона при частоте 40 Гц достигала 850 ppm, а при добавлении 100 ppm толуола – 550 ppm. Это значит, что часть атомов O вместо наработки озона участвует в реакциях с продуктами разложения толуола, приводя к образованию окисленных углеводородов, таких как бензальдегид, который в условиях экспериментов [164] являлся основным ароматическим побочным продуктом:



Анализ скорости разложения толуола показал, что только взаимодействием с атомом О нельзя объяснить энергетическую зависимость от температуры. Однако, учет реакции с гидроксидом объясняет результаты измерений. Считается, что основным источником атома водорода является диссоциация толуола.



Удаление толуола: моделирование. В работе [164] были проведены эксперименты и сделан качественный анализ возможных процессов. Авторы не стали делать кинетическое моделирование, т.к. применить 0-мерное приближение в их случае было невозможно из-за филаментированной структуры разряда. Детальная модель физико-химических процессов для описания экспериментов [164], как в момент действия разряда, так и на временах постразрядной стадии была предложена в работе [108]. Авторы [108] обосновали свой выбор физической модели разряда, в которой все плазмохимические процессы происходят в одном микроузоре, а к моменту следующего импульса тока вся смесь успевает перемешаться за счет диффузии. На плазменной стадии модель включала более 100 элементарных процессов с участием электронов, положительных и отрицательных ионов, молекул и атомов в основном и возбужденных состояниях, радикалов. Такой набор реакций был необходим, как утверждают авторы, для корректного определения функции распределения электронов по энергиям. Рассматривались поля $E/N=70-100$ Тд. На постразрядной стадии учитывалось 300 реакций между 90 компонентами. Авторы сделали оценки по степени влияния разных каналов на удаление толуола. Вклад электронно-молекулярных реакций не превышал 3%. Основной вклад в разрушение толуола вносят метастабильные молекулы азота, непосредственно в разрыв кольца – молекула $\text{N}_2(a^1\Sigma_u^-)$, а также атомы кислорода и гидроксил. Этот результат соответствует выводам работы [164]. Однако достоинством работы [108] является построение кинетической модели по удалению толуола в барьерном разряде. Результаты моделирования хорошо описали эксперименты [164] по энергетической эффективности удаления C_7H_8 : при 300 Дж/л вложенной энергии было достигнуто 30% удаление толуола в N_2 и 55% - с добавлением 1.5% и 10 % O_2 при $T=323$ К и $[\text{C}_7\text{H}_8]_0=400$ ppm. Также хорошее согласие было достигнуто по концентрациям конечных продуктов, например C_2H_2 , HCN , CH_4 . Стоимость удаления одной молекулы в чистом азоте составила 1150 эВ/молекула, а при добавлении кислорода – 350 эВ/молекула. Было обнаружено существование оптимальной концентрации кислорода в 0.1%, когда удаление толуола максимально при фиксированном энерговкладе. Такого рода модели помогают детально анализировать эксперименты, а также прогнозировать результаты будущих работ.

Работа [108] получила свое развитие в [49], где разрушение толуола изучалось в тлеющем разряде атмосферного давления экспериментально и с помощью моделирования. Воздушная смесь

могла содержать пары воды с варьируемой относительной влажностью от 0 до 18%, температура смеси $T=340$ К. Кинетическая модель [108] была дополнена соответствующими реакциями с участием H_2O на разрядной и постразрядной стадиях. В этих условиях основным каналом удаления толуола были реакции с гидроксилом, т.к. возбужденные молекулы азота активно тушатся молекулами воды с образованием гидроксила. Реакции с гидратированными ионами в работе не рассматривались. Выбор величины поля менялся с 70 до 80 Тд с ростом влажности воздуха. Итоговая степень окисления в смеси возрастала по отношению к сухой смеси. Доказательством этого факта было относительное увеличение CO_2 по отношению к CO и подавление выхода ацетилена и озона. Цена удаления одной молекулы толуола падала с 400-1000 до 100-300 эВ/молекула в зависимости от начальной концентрации в 15 ppm или 125 ppm и степени влажности. Однако авторы [49] не дали абсолютного значения оставшегося C_7H_8 , указав только, что убыль толуола замедляется, по всей видимости, из-за реакции между радикалами OH и O , т.е. когда возрастает роль нелинейных процессов между важными для удаления радикалами. Результаты численного моделирования находятся в хорошем соответствии с полученными экспериментальными данными по степени разрушения толуола.

Кинетика четырех летучих органических соединений: пропена, пропана, ацетальдегида и, ацетона была изучена в плазме атмосферных газов (содержали N_2 , O_2 , H_2O) с использованием фото-триггерного разряда (гомогенная плазма) и ДБР (филаментированная плазма) [165]. Для однородной плазмы было показано, что тушение метастабильными состояниями азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ и группы синглетов $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, $N_2(a^1\Pi_g)$ и $N_2(w^1\Delta_u)$ являются важными процессами для разложения органических молекул. Сравнение результатов упрощенного моделирования (усредненный по реактору начальный состав химически активных частиц для обоих видов разряда) с измеренными продуктами разложения этих компонентов помогли установить продукты реакций тушения метастабильными азота. Измерения концентрации H_2 , образующейся в смеси N_2/C_3H_6 , указывают на то, что молекула водорода может быть продуктом диссоциации пропена. Также обнаружено, что молекулы H_2 и CO эффективно образуются при диссоциации CH_3COCH_3 (ацетона) и в последующих химических реакциях с радикалами – продуктами диссоциации ацетона. Добавление кислорода к смеси N_2/VOC может радикально изменить кинетику. Однако процессы тушения метастабильных N_2 летучими углеводородами всегда присутствуют и конкурируют с реакциями окисления в конверсии загрязняющего вещества. При низкой температуре радикалы O или OH не всегда достаточно эффективны для окисления, чтобы вызвать увеличение разложения молекулы VOC при добавлении кислорода в смесь. В частности, присутствие O_2 оказывает вредное влияние на удаление ацетона. В целом, наблюдалось хорошее описание деградационных кривых углеводородов за исключением пропена. Для удаления 50% C_3H_8 понадобилось 700 Дж/л, для удаления 60% C_3H_6 – 500 Дж/л.

Таким образом, можно сказать, что в настоящий момент существует много экспериментальных работ, в которых изучалась конверсия самых разных летучих углеводородов с применением плазмы наносекундных разрядов (а также других типов разряда) как отдельно, так и в комбинации с катализаторами. И есть немного работ, где предлагается моделирование плазмохимических процессов в реакторе. Во многом это потому, что константы реакций и тем более продукты реакций разложения токсичного углеводорода часто неизвестны. Во многих работах подчеркивается большая роль метастабильных состояний азота в деградации VOCs, окислительные реакции важны при наличии молекулярного кислорода в основном составе смеси, а роль ионно-молекулярных реакций практически не исследована с точки зрения моделирования.

Таблица 1.5 Состав газа и условия проведения экспериментов и моделирования в работах, которые анализируются в данном разделе. ИКР – импульсный коронный разряд; ДБР - диэлектрический барьерный разряд; ИКР*- импульсный коронный разряд с катализатором; ДБР*- диэлектрический барьерный разряд с катализатором. Другие типы разрядов указаны непосредственно в таблице.

Тип Разряда. Ссылка	Состав газа	НС добавки	Конц-ция НС, ppm	Тем-ра К	Эффективность удаления НС %, Дж/л
[139], ИКР*	90% N ₂ +10% CO ₂	C ₁₀ H ₈ нафталин	3~ 4 г/мм ³	473	100%, 140 Дж/л
ИКР	90% N ₂ +10% CO ₂				93%, 250 Дж/л
ИКР*	80% N ₂ +10% CO ₂ + 10% CO				100%, 240 Дж/л
ИКР	80% N ₂ +10% CO ₂ + 10% CO				93%, 400 Дж/л
[15], ДБР*	80% N ₂ +20% O ₂	C ₁₀ H ₈ нафталин	5000	423	88%, 320 Дж/л
ДБР	80% N ₂ +20% O ₂				40%, 320 Дж/л
[143], DC+ тлеющий р-д	90% N ₂ +20% O ₂	C ₆ H ₁₀ O циклогексанон	2350	~2000	77%, 647 Дж/л, 90 эВ/молекула
	90% N ₂ +20% O ₂		2150		83%, 495 Дж/л 70 эВ/молекула
DC- тлеющий р-д	90% N ₂ +20% O ₂		2100	~1000	45%, 815 Дж/л 217 эВ/молекула
Стримерно- искровой р-д	90% N ₂ +20% O ₂		1950		53%, 625 Дж/л 154 эВ/молекула
[142], ДБР	N ₂	C ₇ H ₈ толуол	100	-	90%, 330 Дж/л
	98% N ₂ +2% O ₂				97%, 300 Дж/л
	80% N ₂ +20% O ₂				73%, 300 Дж/л
	Ar				75%, 130 Дж/л
	98% Ar+2% O ₂				99%, 130 Дж/л
	80% Ar+20% O ₂				72%, 130 Дж/л
[145], ДБР	N ₂	C ₇ H ₈	100	523	94%, 250 Дж/л

	90% N ₂ +10% O ₂	толуол			99%, 225 Дж/л
	96% N ₂ +5% H ₂ O				99%, 225 Дж/л
[141], ДБР	95% N ₂ +5% O ₂	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ п-ксилол	500	356	100%, 557 эВ/молекула
[147], ИКР*	80% N ₂ +20% O ₂	C ₇ H ₈ толуол	100	300	100%, 50 Дж/л
[153], DC-корона	80% N ₂ +20% O ₂ , RH=40%	н-C ₆ H ₈ н-гексан	500	300	75%, 1 кДж/л
[153], DC+корона	80% N ₂ +20% O ₂				90%, 17 кДж/л
[154], ИКР	80% N ₂ +20% O ₂				90%, 0.7 кДж/л
[155], ИКР DC-корона DC+корона	80% N ₂ +20% O ₂	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃ этил ацетат	500	300	40%, 0.8 кДж/л 73%, 4.9 кДж/л 55%, 4.6 кДж/л
ИКР DC-корона DC+корона	80% N ₂ +20% O ₂ , RH=40%		250		60%, 0.75 кДж/л 95%, 4.0 кДж/л 65%, 4.0 кДж/л
[158], ДБР	N ₂	CH ₂ O формальдегид	150	573	90%, 65 Дж/л
	80% N ₂ +20% O ₂			397 573	90%, 225 Дж/л 90%, 18 Дж/л 100%, 85 эВ/молекула
[108],[164], ДБР	N ₂	C ₇ H ₈ толуол	100	323	85%, 300 Дж/л
	N ₂		400		30%, 300 Дж/л 1150 эВ/молекула
	N ₂ +1.5% O ₂				55%, 300 Дж/л
	N ₂ +10% O ₂				55%, 300 Дж/л 350 эВ/молекула
[165], ДБР	N ₂	C ₃ H ₈ пропан C ₃ H ₆ пропилен	500	293	50%, 700 Дж/л 60%, 500 Дж/л

1.6 Проблемы организации горения углеводородных топлив в реальных устройствах с учетом современных требований к экономии топлива и уменьшению токсичности выхлопа. Стратегия низкотемпературного горения

В связи с возросшими требованиями к составу выхлопных газов автомобилей, к расходу топлива, мощности и эффективности работы двигателя, широко исследуются другие возможности организации горения в двигателях внутреннего сгорания (ДВС) как с искровым зажиганием (SI – spark ignition), так и в компрессионных двигателях, в том числе, дизельном (CD – conventional diesel) [5,166,167]. Из-за невысокой степени сжатия и конвективных тепловых потерь на стенке из-за сильно турбулизованного распространения пламени, КПД двигателя внутреннего сгорания с искровым зажиганием заметно меньше, чем дизельного. В SI двигателе смесь должна быть

практически стехиометрической и хорошо перемешанной, что важно для последующего использования системы катализаторов, а в CD двигателе смесь топлива и воздуха имеет широкий диапазон величин эквивалентного отношения ϕ (или коэффициента избытка топлива), который определяется как отношение двух величин:

$$\phi = ([\text{топливо}]/[\text{воздух}])/([\text{топливо}]/[\text{воздух}]_{\text{стехиометрическое}}),$$

что может приводить к образованию сажи, а большая степень сжатия приводит к высоким температурам и давлению, а значит, к большим концентрациям NO_x . Стоит отметить, что стоимость системы последующей обработки выхлопа на современном грузовике примерно такая же, как стоимость самого двигателя [5].

Ни тот ни другой двигатель не удовлетворяет современным требованиям. Однако компрессионный двигатель с точки зрения организации горения выглядит намного более перспективным, если использовать бедные смеси, которые помимо экономии топлива резко снижают вредные выбросы сажи и оксидов азота [5,167-169]. Поскольку для обедненных смесей характерны низкие максимальные температуры горения в рабочем цикле, то выходная мощность ДВС заметно падает. Поэтому необходимо найти компромисс между экологическими и энергетическими характеристиками современного ДВС. Для этого можно использовать свойство бедной смеси быть подвергнутой большему сжатию по сравнению со стехиометрической или богатой смесью без образования стука в двигателе или колебаний давления. Возникающая при этом проблема устойчивого воспламенения и сохранения мощности может быть решена путем повышения давления на входе или иными способами.

Для того чтобы удовлетворить новым экологическим и экономическим требованиям, предлагается использовать компрессионные двигатели, только в качестве топлива использовать двойное топливо или альтернативное топливо. В качестве двойного топлива может быть смесь с высоким октановым числом и высоким цетановым числом, например, бензин и дизельное топливо [5,168]. В зависимости от режима работы, больших или малых нагрузках, можно использовать ту или иную соответствующую пропорцию между ними. К альтернативным топливам относятся метан и попутный нефтяной газ, содержащий, в основном, пропан и бутан в разной пропорции.

В настоящее время считается очень перспективным двигатель, в котором воспламенение происходит за счет сжатия гомогенной смеси (HCCI engine – homogenous charge compression ignition engine), а также разновидностей HCCI двигателя, в которых воспламенение происходит или в частично перемешанном топливе (PPCCI – partially premixed charge compression ignition), или же воспламенение контролируется за счет переменной реактивности (по температуре или составу) топливно-воздушной смеси в цилиндре (RCCI – reactivity controlled compression ignition). Воспламенение гомогенной смеси за счет сжатия (HCCI) представляет собой многообещающую стратегию горения, поскольку разбавленная однородная смесь позволяет избежать локальных

высоких температур или коэффициентов избытка топлива в камере. RCCI двигатель не требует высоких давлений впрыска топлива, поскольку впрыск происходит задолго до ВМТ, что обеспечивает время для испарения и смешивания топлива. Большой потенциал стратегии HCCI связан с повышением термического КПД бензиновых двигателей и существенного снижения выбросов NO_x и сажи дизельных двигателей. Подробный анализ преимуществ и недостатков HCCI двигателя можно найти в работах [5,167,169].

Если в двигателе с искровым зажиганием управление осуществляется через момент зажигания искры, а в дизельном двигателе – через момент подачи топлива, то прямой метод управления началом горения в HCCI двигателе отсутствует. Вместо этого начало горения определяется химическим составом при самовоспламенении воздушно-топливной смеси. На самовоспламенение смеси влияют свойства смеси. В таких двигателях роль химической кинетики намного важнее турбулентного перемешивания, а наибольшая тепловая эффективность достигается, когда движение топливно-воздушной смеси в цилиндре невелико (меньше тепловых потерь через стенки камеры сгорания). В HCCI двигателях используют смеси с высоким цетановым числом (cetane number CN), для которых характерна повышенная химическая реактивность топлива, обусловленная наличием низкотемпературной стадии окисления с частичным выделением тепла, необходимой для воспламенения смеси от сжатия. Тогда как октановое число (ON) указывает на устойчивость к стуку в двигателе, его способность противостоять самовоспламенению при сжатии и отсутствие низкотемпературной стадии окисления.

Основными характеристиками горения в HCCI двигателе являются: предварительно перемешанная смесь, воспламенение от сжатия и низкотемпературное горение. У HCCI двигателя слабым звеном являются момент управления воспламенением, быстрый рост давления при авто-воспламенении (что может быть опасным для двигателя), пропуски воспламенения и колебания давления, которые приводят к сильному аудио шуму при поджати смеси вблизи верхней мертвой точки (ВМТ), ограниченный по нагрузке диапазон работы. Частично решить проблему быстрого роста давления могут PRCCI и RCCI двигатели, поскольку создание стратифицированной среды за счет изменения концентрации топлива в цилиндре от одной области к другой (при сохранении $\phi < 1$) или за счет разной температуры в разных зонах, помогает избежать резкого подъема давления [5,167,169], поскольку воспламенение начинается в более горячей или в более богатой области (с большим ϕ), а потом захватывает более холодные и обедненные топливом области.

Представляется, что управление низкотемпературной стадией выделения тепла может расширить диапазон стабильной работы двигателя. Современная стратегия низкотемпературного горения (LTC strategies – low temperature combustion strategies) предполагает использовать химические свойства самой топливно-воздушной смеси. Тогда в компрессионных двигателях,

перечисленных выше, авто-воспламенение будет контролироваться низкотемпературной химической кинетикой (ниже 1000 К), а основное выделение энергии контролируется высокотемпературной химией (выше 1000 К), где доминирует окисление СО. Процесс окисления зависит от температуры, давления и состава смеси в цилиндре. Трудности холодного старта лучше преодолеваются со смесью, у которой есть область низкотемпературного горения. Стратегия LTC также предполагает, что турбулентность и организованное движение смеси малы, обеспечивая наилучшую топливную эффективность, т.к. снижаются конвективные потери тепла на стенку. Эффективность таких двигателей больше обычного дизельного на 20%, а бензинового с искровым зажиганием – на 40-50% [5,167,169].

Авторы указанных выше работ, а также ряда других, сходятся во мнении, что для удовлетворения современным требованиям, необходимо использовать обедненные, перемешанные топливно-воздушные смеси с $\phi < 0.9$. Это снижает максимальную температуру горения, а, значит, снижает концентрацию NO, приводит к отсутствию сажи и меньшим потерям тепла на стенке цилиндра. Бедная смесь дает большую степень сжатия (отношение максимального к минимальному объему камеры сгорания), т.к. бедные смеси менее чувствительны к стуку двигателя по сравнению со стехиометрическим горением ($\phi=1$) и большую величину КПД (из-за снижения входной температуры смеси), и, в конечном счете, экономию топлива [5,167,169]. Однако при температурах 1400-1600 К при сгорании обедненного топлива наблюдается высокое содержание СО и несгоревших углеводородов из-за неполноты сгорания – незавершенности окисления при низких температурах. Эту проблему решают, установив внешнюю систему катализаторов.

В работе [170] было экспериментально изучено влияние количества топлива за рабочий цикл для различных видов топлива на концентрации СО, NO_x и УНС в двигателе HCCI в бедных смесях. Показано, что чем больше топлива вводится в цилиндр, тем меньше СО и УНС в выхлопе из-за увеличения тепловыделения при сжигании углеводородов. Однако с повышением температуры концентрация NO_x также увеличивается. При температурах до 1800 К и низкой частоте вращения двигателя 900 об/мин концентрация NO_x не превышала 10 ppm [170].

За такое явление как стук ответственна низкотемпературная стадия горения (холодные и голубые пламена), т.к. локальное увеличение температуры за счет частичного выделения химической энтальпии (нагрев) в некоторой зоне может привести к неконтролируемому воспламенению не во всем объеме цилиндра, а лишь в его части. Это вызовет скачки давления за счет прохождения волн сжатия и разряжения. Управление протеканием низкотемпературной стадии горения возможно за счет введения в реактор химически активных частиц. Это позволит работать с сильно разбавленными смесями, снизить начальную температуру подогрева смеси, необходимую для воспламенения, избежать скачков давления и добиться нужных параметров

(температура, давление, мощность, состав газа на выходе из реактора). Время самовоспламенения смесей углеводородов с воздухом зависит от скорости появления в смеси различных радикалов и промежуточных продуктов окисления.

Один из общепринятых способов управления горением в двигателе внутреннего сгорания – добавка рециркуляционных газов (EGR) до 30-50% [171-174] в камеру сгорания. Рециркуляционные газы воздействуют на скорость протекания химических реакций и скорость выделения энергии, и их количеством можно управлять моментом воспламенения и максимальными значениями давления и температуры в цилиндре. Однако есть несколько причин, по которым их использование следует минимизировать. Известно, что в углеводородных смесях добавки H_2O и CO_2 снижают скорость фронта пламени на несколько десятков процентов [173,174], которые содержатся в рециркуляционных выхлопных газах. Кроме того, понижается КПД (рост температуры смеси за счет повышенной температуры выхлопных газов) и снижается полнота сгорания топлива. Поэтому предлагаются другие методы управления воспламенением.

Химическую реактивность топлива можно менять за счет подачи дополнительного топлива в течение короткого времени (несколько градусов поворота коленвала) до ВМТ. Тогда в разных областях цилиндра смесь будет иметь разный состав, т.е. реализуется ф-стратификация, а также возможно изменение температуры в месте впрыска (термическая стратификация) [175].

В работах [169,175] подчеркивалось, для HCCI двигателя лучшим топливом является то, в котором проявляется трех-стадийное выделение тепла, т.е. наряду со стадией горячего пламени есть холоднопламенная стадия и стадия голубого пламени. На холоднопламенной стадии за счет разложения органических гидропероксидов, типа C_3H_7OOH , как в нашей работе для пропановоздушной смеси [176], происходит выделение тепла при $T \sim 700-850K$, это стадия низкотемпературного выделения тепла – LTHR (low temperature heat release). На стадии голубого пламени выделение тепла происходит за счет разложения гидропероксида H_2O_2 при $T \sim 1000-1100 K$, иначе ее называют стадией выделения тепла при промежуточных температурах – ITHR (intermediate temperature heat release). Основное выделение тепла происходит в момент сгорания промежуточных продуктов окисления, таких как CO и H_2 , на стадии горячего пламени – HTHR (hot temperature heat release). Наличие LTHR и ITHR позволяет на входе меньше нагревать смесь при повышенных давлениях и использовать это тепло на стадии расширения (т.е. за ВМТ), чтобы воспламенение при нисходящем движении поршня не погасло [169]. Воспламенение всей смеси за ВМТ – один из основных способов уменьшить колебания давления, пропуски воспламенения, максимальную температуру, а значит, NO_x и тепловые потери. Однако с точки зрения выходной мощности наилучшим считается диапазон основного выделения тепла на $0-5^\circ$ за ВМТ [169].

Предполагается, что управление выделением тепла на низкотемпературной стадии LTHR может расширить диапазон стабильной работы двигателя. Одним из способов влияния на стадию

LTHR является добавление различных соединений для ингибирования или стимуляции процесса выделения тепла при самовоспламенении [167]. Например, впрыск н-гептана, который обладает хорошо выраженной стадией LTHR, в смесь изооктана с воздухом при разных углах вращения коленчатого вала [177] показал, что прямой впрыск н-гептана является пусковым механизмом горения в случае организации процесса в двигателе RCCI. Чем раньше вводится н-гептан, тем выше степень гомогенности, достигаемая смесью в момент воспламенения и тем больше возрастает давление и скорость тепловыделения. Как показывает диагностика формальдегида и ОН-излучения на основе лазерно-индуцированных флуоресцентных изображений, воспламенение начинается в области с высокой реакционной способностью (с более высокой концентрацией н-гептана) и продолжается в области с низкой реакционной способностью. Однако непосредственный впрыск топлива приводит к появлению областей, богатых топливом, где может образовываться сажа. Этот процесс был зафиксирован высокоскоростной камерой [177].

Увеличение доли тепловыделения при LTC стратегии изучалось в [178]. Было показано, что увеличение доли кислорода в смеси гептан-воздух путем замены азота кислородом, что эквивалентно изменению ϕ от 1 до 0.21 при полном замещении, приводит к увеличению тепловыделения на стадии холодного пламени. Однако начало стадии LTHR в эксперименте [178] увеличивается максимум на 2 CAD (crank angle degrees - градусы угла поворота коленчатого вала), а продолжительность между стадией LTHR и стадией HTHR уменьшается на ~ 4 CAD. Наконец, момент самовоспламенения наступает на 2 CAD раньше при $\phi=0.21$. С точки зрения контроля зажигания в двигателе HCCI способ замены азота на кислород не очень эффективен.

В экспериментах, выполненных в [179], уменьшение времени возникновения холодного и горячего (или основного) пламени было продемонстрировано добавлением озона в количестве <50 ppm в обедненную смесь н-гептан-воздух ($\phi=0.3$) на впуске двигателя HCCI. Максимальный сдвиг составлял 7 CAD для $[O_3] \sim 50$ ppm. В то же время промежуток между стадиями холодного (LTHR) и горячего (HTHR) пламени не изменился. С повышением температуры озон начал быстро разлагаться до молекулы O_2 и атома O , который быстро реагировал с н-гептаном, ускоряя появление стадии LTHR. Более раннее выделение тепла на стадии холодного пламени привело к более раннему воспламенению. Озон образуется в реакторе с помощью диэлектрического барьерного разряда. Влияние озона на уменьшение времени задержки воспламенения для других топлив в двигателе HCCI было изучено в [180,181]. Эти работы демонстрируют способность изменять момент тепловыделения, что позволяет контролировать время горения в двигателе HCCI. Однако озон является сильным окислителем и может повредить детали двигателя. Кроме того, он быстро разрушается при температуре выше 100 °C. Скорость разложения увеличивается в присутствии катализатора, например, оксида азота или стенок сосуда.

Влияние озоновых добавок от 0 до 100 ppm на состав выхлопных газов обедненной смеси метан-пропан-воздух для различных условий впуска (давления и температуры) двигателя HCCI было изучено в [182]. В этой работе наблюдалось снижение содержания CO и UHC, но содержание NO_x изменялось с единиц до 1000 ppm. Количество вредных веществ CO, UHC и NO_x сильно зависело от того, может ли быть достигнуто воспламенение с помощью озона, и какая при этом температура будет в камере сгорания. В результате либо NO уменьшалось из-за низких максимальных температур, а CO и UHC оставались высокими, либо CO и UHC были снижены путем инициирования воспламенения с помощью O₃, тогда NO значительно возрастало.

1.7 Газовые неравновесные разряды для инициации воспламенения и управления горением в двигателе внутреннего сгорания

Особенности горения при инициации электрическими разрядами

В настоящее время для расширения стабильных условий работы двигателя HCCI исследуется гибридный двигатель, или двигатель SA-HCCI с искровым зажиганием (spark-assisted HCCI engine) [169]. Стабильные условия работы предполагают, что в каждом рабочем цикле будет происходить воспламенение, и происходит оно примерно при одних тех же углах поворота коленвала за ВМТ. Это важно с точки зрения вырабатываемой мощности. Обычная свеча зажигания неэффективна для воспламенения бедных смесей, т.к. рассчитана на поджиг стехиометрических смесей. Для воспламенения бедных смесей с помощью свечи зажигания требуется значительно больший энерговклад, чем при использовании неравновесных электрических разрядов: приблизительно 100-500 Дж/см³, тогда как наносекундных разрядов – 1-3 Дж/см³. При таком большом энерговкладе срок службы свечи резко сокращается.

Поскольку время задержки воспламенения в двигателе HCCI в первую очередь определяется химической кинетикой, а не турбулентным перемешиванием, вся предыстория процесса окисления будет влиять на время задержки воспламенения в зависимости от температуры, давления и состава смеси, включая химически активные частицы. В качестве инициатора горения предлагаются различные типы разрядов для использования их на стадии сжатия, имеющих стримерную, или филаментированную, структуру, таких как коронный высокочастотный разряд [3,183,184,185], импульсный объемный (одноканальный) наносекундный разряд [186-190] или поверхностный диэлектрический барьерный разряд [191-194]. Для уменьшения времени образования фронта пламени в обедненной смеси вместо образования одной горячей области в случае искрового разряда небольшой мощности [195,196] предлагается создать распределенное зажигание (многоточечное зажигание) вблизи ВМТ высокочастотными коронными разрядами [2,3,4,197,198]. Значительная часть энергии этих разрядов расходуется на

образование химически активных частиц электронным ударом, которые инициируют воспламенение в большей степени, чем нагрев. Также распределенный поджиг можно создавать лазерной искрой [199-201].

Активация смеси может происходить разными способами: введение легкоразлагаемой примеси (как уже упоминалось выше), воздействие разрядом или лазерной искрой вблизи ВМТ. Это позволит работать с сильно разбавленными смесями, снизить начальную температуру подогрева смеси, необходимую для воспламенения, избежать скачков давления от цикла к циклу (в том числе избежать пропусков воспламенения) и добиться нужных параметров (температура, давление, мощность, состав газа на выходе из реактора). Каждый способ дает разный состав активных частиц: радикалы, возбужденные молекулы и атомы, электроны, ионы, и, возможно, излучение. Разряд может помочь преодолеть трудности холодного старта (холодный двигатель, низкие температуры на входе). Активация разрядом, это, своего рода, создание области с более богатой смесью – аналог увеличения коэффициента избытка топлива (или стратификации) - для более быстрого воспламенения и уменьшения скорости нарастания давления. Однако, в зависимости от момента инициации разряда, энерговклада, размера области энерговыведения, концентрации и типа активных частиц, потерь тепла на металлическом электроде и др., смесь может воспламениться, но волна горения не сформируется и процесс затухнет, или же большое энерговыведение приведет к развитию спонтанного воспламенения во всей или только в несгоревшей части смеси.

Для расширения условий работы НССИ двигателя в область низких нагрузок (угловая скорость порядка 1000 об/мин – число оборотов коленчатого вала) предлагается использовать искровой разряд небольшой мощности на стадии сжатия топлива [195,196]. Образование горячей области в окрестности искры стимулирует выделение тепла на низкотемпературной стадии в остальной части смеси за счет повышения давления перед фронтом распространяющегося пламени. Этот процесс приводит к авто-воспламенению несгоревшей смеси и вызывает более быстрое выделение тепла в результате роста полного давления в цилиндре. Таким образом можно управлять временем задержки воспламенения в камере сгорания.

В [191] исследовано влияние поверхностного диэлектрического барьерного разряда (ПДБР) положительной и отрицательной полярности наносекундной длительности (~ 20 нс) на воспламенение и распространение волны горения при давлении 6-16 бар в машине быстрого сжатия (RCM) в смесях, содержащих в качестве топлива метан или бутан. В области разряда нарабатывались химически активные частицы. Была получена зависимость времени индукции от температуры после сжатия поршнем в случае авто-воспламенения и при инициации ПДБР одним высоковольтным импульсом. Время поджига всей смеси при инициации ПДБР в обедненной смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ падало в 20-50 раз, кроме того, зависимость от температуры исчезала. В

бутановой смеси наблюдалось снижение времени задержки воспламенения по сравнению с самовоспламенением более чем в 100 раз. При этом исчезала отрицательная зависимость времени задержки воспламенения от температуры (ОТК). Авторы [191] связывают такое поведение времени задержки воспламенения с тем, что инициируемая разрядом волна горения ускоряет воспламенение, т.е. каждая точка пространства воспламеняется от прихода волны горения, а не в результате самовоспламенения объема из-за изменения химической реактивности смеси.

В экспериментах [193] экспериментально наблюдали воспламенение и распространение волны горения в стехиометрической смеси воздуха и C_2H_2 при $P_0=1$ атм, $T_0=300$ К, инициированного одним наносекундным импульсом. Также, на основе проведенных 2D расчетов разряда и нульмерных оценок по воспламенению, был сделан вывод о возможности поджига горючей смеси вблизи высоковольтного электрода (в том числе и в катодном слое) ПДБР одним наносекундным импульсом.

В экспериментах [202] было продемонстрировано преимущество коронного импульсного разряда перед обычной свечой зажигания при поджиге бедных смесей с эквивалентным отношением $\phi \leq 0.8$. Для $\phi \sim 0.5$ смесь поджигалась только коронным разрядом. Установлено, что в случае коронного разряда для воспламенения требуется меньше энергии и горение происходит на 25-40% быстрее за счет интенсификации кинетических процессов благодаря диссоциации метана и кислорода быстрыми электронами.

В настоящее время исследования в области создания объемного поджигающего устройства (igniter) горючей смеси дошли до стадии тестирования и использования на реальных двигателях в крупнейших автомобильных компаниях, таких как General Motors, Daimler, Volkswagen, Renault. Созданы, например, такие системы: ACIS - Advanced Corona Ignition System [2,198,203], EcoFlash - High-frequency Ignition System Based on Corona Discharge [3,4,204], RFSI - Radio Frequency sustained Plasma Ignition System [184]. Новая система воспламенителей в разных модификациях представляет собой высокочастотный коронный разряд положительной полярности. Электрическое поле в стримерной короне должно быть сильно неоднородно, чтобы напряжение зажигания короны было меньше напряжения пробоя на уровне $0.8U_{пр}^{hf}/U_{пр}^{st}$ ($U_{пр}$ – напряжение пробоя высокочастотной короны (hf) и статическое напряжение пробоя (st)), что поддерживается высокой частотой следования импульсов только в диапазоне 1-5 МГц [2,3]. Значительная часть энергии идет не в тепло, а в образование химически активных частиц электронным ударом [3,183,184,203], которые инициируют воспламенение в большей степени, чем нагрев. В разрядах такого типа активированный стримерами объем достигает несколько кубических сантиметров в отличие от объема порядка одного кубического миллиметра обычной искры зажигания. Кроме того, только 1% вложенной энергии идет на воспламенение, тогда как у высокочастотных коронных воспламенителей – 20-60% [2]. Возникает объемное, многоочаговое горение, которое

обеспечивает поджиг плохо горящих бедных смесей [2,3,184,204,205]. Объем увеличивается с ростом напряжения и температуры и уменьшения давления, и чем больше объем, тем быстрее происходит воспламенение смеси [4]. Однако в некоторых экспериментах, например, [207], воспламенение начиналось быстрее, если канал стримера был меньшего радиуса, т.е. важна была не полная энергия, вложенная в разряд, а удельный энерговклад. Как уже упоминалось в разделе 1.2 в описании коронного разряда, тот факт, что число стримеров и их толщина зависит от внешних характеристик электрической цепи, может дать средство для управления этим процессом в различных приложениях, в том числе, в двигателестроении.

Эксперименты новых типов коронного разряда при значениях давления выше 1 бар были проведены в работах [183,208], где было продемонстрировано, что с ростом давления объем, занимаемый стримерами, заметно уменьшается. Однако в созданных промышленных устройствах путем резонансной подстройки к давлению (плотности газа), высокочастотный коронный разряд удается зажигать при разных давлениях [2,3,184,203,206] вплоть до 40 бар с сохранением приблизительного того же объема, занятого стримерами (радиус в сечении $\sim 0.5-1$ см).

Эксперименты, проведенные в указанных выше работах, показывают, что подводимая энергия на создание такого поджига меньше или сравнима с обычной свечой зажигания (десятки-сотни мДж) [2]. В зависимости от напряжения, удельного энерговклада в объем стримеров, частоты следования импульсов, температуры, давления смеси и др. можно варьировать поступательную температуру в стримерных каналах, которая может изменяться на несколько десятков [209] и сотен [188,202,210] градусов вплоть до 2600 К [183]. В зависимости от условий развития разряда зона воспламенения будет иметь сферическую форму или цилиндрическую форму, окружая стримерный канал [209,211]. В обзоре [212] приведены многочисленные примеры разной степени влияния неравновесных разрядов на время задержки воспламенения, скорость распространения волны горения и концентрационный предел возникновения пламени. А также подчеркивается важность изучения развития плазмохимических процессов при высоких давлениях, характерных для двигателя внутреннего сгорания.

Важно подчеркнуть, что обсуждаемые здесь стримерные разряды для воспламенения бедных смесей, предлагаются как альтернатива обычной свече зажигания. При их использовании достигается значительное снижение предела воспламенения топливной смеси, максимальных температур и как следствие, концентрации NO_x . Отметим, что в некоторых случаях наблюдалось наоборот увеличение NO_x по сравнению со свечой зажигания [184] из-за более высокой температуры. Если энергия, введенная в систему от разряда, большая, то это приводит к повышению температуры и развитию новых дополнительных кинетических реакций в плазме разряда с образованием NO_x [213, 214]. Поэтому необходимо как можно меньше нагревать смесь за счет разряда и давать ей возможность самовоспламениться. Снизить NO_x можно за счет

обеднения смеси, в том числе за счет рециркуляционных газов. Однако их использование в качестве управляющего фактора следует минимизировать (см. выше).

Что касается СО и УНС, то разряд способствует их уменьшению, улучшая полноту сгорания топлива, как показано в экспериментах [184,204], утверждается в обзоре [169] и показано в результате моделирования в нашей работе [215]. Неравновесные электрические разряды в качестве активатора воспламенения потенциально устраняют необходимость использования дорогостоящих систем последующей обработки выхлопных газов (что сопоставимо с дополнительным использованием топлива на 2-4% больше [5]).

Как праило, наносекундные разряды характеризуются высокими электрическими приведенными полями. Однако, G -факторы слабо зависят от приведенного электрического поля при $E/n \geq 100$ Тд (см. формулу (1.1) и [99]), поэтому для таких полей концентрация нетермических NO_x будет в большей степени определяться удельной вложенной энергией. Нетермические NO_x в разряде образуются при взаимодействии возбужденных молекул и атомов азота с атомами и молекулами кислорода [213,214]. Чтобы предотвратить избыточную наработку NO , требуется ограничить удельный энергозатрат для наносекундных разрядов или использовать другие виды разрядов с низкими приведенными электрическими полями. Последнее значительно снижает влияние разряда на топливную смесь, так как в условиях низких полей наработка химических активных частиц незначительна, и поэтому труднее контролировать воспламенение. Здесь стоит уточнить, что поверхностный диэлектрический барьерный разряд, который исследуется, например, в [192], здесь не рассматривается. В таких разрядах из-за очень больших удельных энергозатрат температура в филаментах достигает нескольких тысяч градусов за десятков наносекунд и в них образуется равновесная плазма. Каким будет состав на выходе из устройства, пока трудно сказать. Для целей управления воспламенением в ДВС они пока не рассматриваются.

Эксперименты по воздействию плазмы на низкотемпературное окисление

Использование неравновесного разряда в качестве инициатора горения в рамках стратегии низкотемпературного горения (LTC strategies) должно учитывать наличие у смеси многостадийного воспламенения. Управление многостадийным воспламенением в условиях обедненных топливно-воздушных смесей и низких температур на впуске входного тракта может быть обеспечено с помощью плазменных технологий [2, 169].

Доказательства того, что неравновесная плазма оказывает сильное влияние на процесс горения, были представлены в многочисленных экспериментах. Одним из основных эффектов действия разряда является наработка различных радикалов и возбужденных частиц, которые ускоряют химический процесс. Заметное уменьшение времени задержки воспламенения и сдвиг температуры воспламенения на $\sim 200^\circ$ под действием высоковольтного наносекундного разряда

наблюдалось в стехиометрических смесях $C_xH_{2x+2}:O_2:Ar$ ($x = 1-5$) при $T \sim 1500$ К и давлениях $P \sim 0.5$ бар в экспериментах [216,217]. При моделировании была показана ключевая роль атома О в уменьшении времени индукции. Роль некоторых возбужденных частиц в воспламенении предварительно перемешанных смесей H_2-O_2 в различных условиях была проанализирована в обзоре [218]. Измерения распределения концентрации частиц, такие как атомы N, О в воздухе [219] и OH, H в смеси Ar- H_2-O_2 [220] и OH в очень бедной углеводородо-воздушной смеси [197] с разрешением во времени (коэффициент избытка топлива $\phi=0.1$) были получены в послесвечении плазмы. Однако видимо, нет экспериментов, одновременно измеряющих концентрации активных частиц и время индукции.

В некоторых экспериментах по плазменно-стимулированному горению при низких начальных температурах, в замкнутом объеме наблюдалось излучение синего цвета перед воспламенением [221,222], быстрое распространение пламя (200 м/с и более) [223] и почти мгновенное воспламенение всего объема [221,223]. Излучение синего цвета является характерным признаком низкотемпературного окисления в условиях горения в двигателе с искровым зажиганием и дизельном двигателе с гомогенной смесью (например, природный газ с воздухом) [224]. Видимым проявлением этого окисления является флуоресценция формальдегида (CH_2O^*) и радикала формила (CHO^*) с длиной волны синей спектральной области. В нашей работе [225] было высказано предположение, что за указанные выше явления может быть ответственно многостадийное воспламенение в замкнутых разрядных системах. Причины этого свечения детально обсуждаются в нашей работе [221].

Описание первых экспериментов по инициированию холодного и голубого пламени внешним источником можно найти в книгах [224,226]. Например, в работах Тауненда [227,228] (цитируется в [226]) холодное и голубое пламя появлялись в закрытой трубке под воздействием нагретой проволоки или керамического элемента с регулируемой температурой в смеси эфира или алканов с кислородом или воздухом. Холодное пламя перемещалось от нагретого источника в конце трубки к противоположному концу трубки, за холодным пламенем появлялось голубое пламя (в продуктах холодного пламени) и обогняло его. Эти пламена возникали при более низких температурах, чем в случае самовоспламенения. Скорость распространения пламени изменялась в пределах 10-30 см/с. Тот же нагрев, но при более высоком давлении создавал горячее пламя, которое двигалось со скоростью 200 см/с. Электрическая искра также приводила к горячему пламени. Исходя из состава газа после прохождения холодного и голубого пламени, авторы сделали вывод, что основным содержанием холодного пламени является неполное окисление исходного углеводорода, приводящее к образованию альдегидов и органических гидропероксидов ROOH.

Добавление озона в горючую смесь с метаном, пропаном, бутаном, бутиленом и другими углеводородами [226] сокращает время индукции и значительно снижает критическое давление на пределе низкого давления. Например, в отличие от случая самовоспламенения при $T_0=733$ К и $P_0=200$ Торр, добавление 15% O_3 к смеси $C_4H_8:O_2$ при $T_0=295$ К и $P_0=30$ Торр привело к воспламенению. Авторы отмечают, что действие озона было связано с его разложением и образованием атомарного кислорода, а затем и образованием гидропероксидов ROOH. Интенсивность эффекта O_3 увеличивается с понижением температуры. Фотохимическое воздействие (облучение в спектральной области Шумана-Рунге), приводящее к диссоциации кислорода, и добавление озона, давали идентичные продукты реакции окисления и сходную кинетическую зависимость образования органического гидропероксида: линейная зависимость от начальной концентрации углеводородов и независимость от концентрации кислорода [226].

Влияние разряда на окисление струи $n-C_4H_{10}:O_2$ изучалось в экспериментах Бадина [229] (цитируется в [224]) при $P < 0.5$ Торр и $T=293$ К. Окисление инициировалось инъекцией атомов H, полученных в разрядной трубке. Наблюдалось, что во время смешивания исходная высокая концентрация гидропероксида (7 об.%) исчезала и появлялись формальдегид и ацетон (10 об.%). Работы, описанные выше и некоторые другие [см. 224, 226], демонстрируют сильное влияние воздействия плазмы на окисление и инициирование воспламенения горючей смеси.

Недавние наблюдения холодного и горячего диффузионного пламени в смеси кислорода (воздуха) в гептане, бутане, диметилэфире, дибутилэфире без инициации разрядом представлены в статье [230] и обзоре [231]. Эксперименты в закрытом объеме, в которых продемонстрировано, что разряд способствует сокращению стадии холодного пламени в n -гептане, и где были измерены различные компоненты в условиях самовоспламенения и при воздействии разряда, представлены в работе [232]. Однако в ней область отрицательного температурного коэффициента (ОТК) не достигалась, т.к. эксперименты проводились при более низких температурах. В экспериментах [233] благодаря обработки смеси C_1-C_7 алканов с O_2 в Ag наносекундным разрядом в проточном реакторе в диапазоне температур 420-1250 К удалось увидеть снижение потребления топлива (пропан) в области ОТК при давлении 1 атм, т.е. проявление ОТК «спустилось» в более низкие давления (сравнивалось с поведением смеси при давлении 10 атм при одинаковых температурах).

1.8 Численные методы исследования горения в компрессионном двигателе

Моделирование воспламенения с инициацией электрическим разрядом

Обзор методов численного исследования физико-химических процессов в камере сгорания ИСЦИ двигателя различного уровня сложности приведен в работах [167,168,175]. Представлены однозонные и многозонные 0D-3D модели с детальной кинетикой для разных видов топлива, с учетом гидродинамики и систем подачи топлива. В работе [175] в результате 3D моделирования

показано существенное влияние низкотемпературной стадии окисления на время задержки воспламенения в стратифицированной смеси для разных видов топлива. Наличие у топливной смеси способности к многостадийному воспламенению приводит к увеличению температуры за счет частичного высвобождения энергии на низкотемпературной стадии в более богатых областях, что также важно для последовательного воспламенения. Однако влияние внешних источников, таких как электрический разряд, на активацию смеси в этих моделях не рассматривается. Активация низкотемпературной стадии окисления электрическим разрядом в виде искры изучалась в работах [195,196], в которых искра моделировалась каналом с высокой температурой на основании экспериментов, выполненных в [196]. Наличие отрицательного температурного коэффициента полной скорости химического процесса является одной из важных особенностей некоторых углеводородо-кислородных (воздушных) смесей при определенных условиях. ОТК имеет прямое отношение к проблеме детонации в двигателе [234-239]. В реальных горючих смесях, чтобы избежать детонации в двигателе, в смесь добавляются антидетонаторы.

В настоящее время есть несколько работ, которые с разных позиций исследуют влияние разряда на многостадийное воспламенение, в них показано влияние разряда на концентрационные пределы воспламеняемости [240] и химическую кинетику [240,241]. Попытки выявить степень влияния плазмы на ОТК были предприняты в [242]. В расчетах [242] хотели получить эффект аналогичный тому, который получен в нашей работе [176]. Однако, формальное моделирование плазменного воздействия и используемая кинетическая схема (с учетом второго присоединения кислорода к изомеризованной форме RO_2) не позволили получить очевидное влияние на ОТК, как это было получено в работе [176]. Авторы [242] получили только сокращение изотермической стадии. Рост концентрации RO_2 под воздействием разряда не обсуждался. Более того, авторы приписывают весь эффект только первичным радикалам, наработанных разрядом, не рассматривая долгоживущие промежуточные продукты, влияние которых на последующую химическую кинетику возрастает при разрядном воздействии.

Моделирование воспламенения за счет неравновесного воздействия разряда для условий двигателя практически отсутствует. В работах [243,244] сравнивалось влияние атома кислорода, полученного за счет фотодиссоциации ($[O]/[O_2]=0.8\%$), и синглетного кислорода, полученного за счет возбуждения лазером ($[O_2(a^1\Delta_g)]/[O_2]=4\%$) на воспламенение горючей смеси с природным газом в компрессионном двигателе на стадии сжатия по сравнению с базовым случаем, т.е. без внешнего воздействия. Использовалась 0-мерная модель химической кинетики, однако газораспределение через клапана, и теплообмен со стенками не учитывались. Показано, что $O_2(a^1\Delta_g)$ оказывает более сильное влияние на время воспламенения очень бедных смесей. Продемонстрирована возможность регулирования моментом воспламенения за счет добавки этих частиц при разных углах поворота коленвала и изменения начальной температуры смеси. Однако

использование лазера ограничено температурой смеси и степенью сжатия. Горючая смесь на природном газе имеет плохо выраженную низкотемпературную стадию окисления.

Результаты компьютерного 3D моделирования газодинамических процессов, развивающихся на фоне горения, стимулированного электрическим разрядом в геометрической конфигурации, близкой к экспериментальной постановке с дизельным двигателем, представлены в работе [245]. Была создана трехмерная компьютерная геометрия цилиндра, клапанов и поршня двигателя, в котором размещен объемно-распределенный разряд для поджига метано-воздушной смеси. Среднее эквивалентное отношение (коэффициент избытка топлива) составило 0.85. В целом топливо распределяется по объему цилиндра довольно неравномерно. Таким образом, коррективы, сделанные по результатам расчета, позволят избежать аварийных ситуаций в ходе эксперимента, а также дадут возможность оптимизировать систему разрядного воспламенения смеси еще до проведения первого полного цикла экспериментов на реальном дизельном двигателе. В этой работе процесс горения метана с кислородом рассматривался как одна брутто-реакция, при этом предполагалось, что реакция горения протекает в узких ламинарных зонах между турбулентными вихрями.

Распространение пламени в закрытом объеме

Изучению различных режимов горения в закрытом объеме при распространении фронта пламени посвящено много работ. Последнее время эта тема вызывает повышенный интерес у исследователей в связи с улучшением диагностики процесса горения и возможностями компьютерного моделирования с детальной химической кинетикой. Переход от дефлаграционного (скорость пламени ~ 10 м/с) к детонационному горению (скорость пламени ~ 1800 м/с) через авто-воспламенение сжимаемого фронтом пламени газа перед фронтом экспериментально изучался в [235]. Численное исследование механизма возникновения интенсивных волн давления при спонтанном авто-воспламенении горячих точек перед фронтом пламени [236] или при сжатии фронтом пламени несгоревшего газа [237], представлено в этих работах в зависимости от свойства смеси проявлять в большей или меньшей степени при окислении отрицательный температурный коэффициент скорости окисления. Показано, что наличие ОТК влияет на время возникновения, место возникновения и амплитуду колебаний давления, которые могут перевести дефлаграционное горение в детонационное. В зависимости от температуры перед фронтом пламени, авто-воспламенение может возникнуть около стенки реактора ($T < 1100$ К) или в близи фронта ($T > 1100$ К), ускоряя его, и в результате приводя к последовательному авто-воспламенению точек перед фронтом, как это было показано при моделировании для смеси H_2 /воздух в [238]. Однако в условиях RCCI в двигателе выделение тепла будет более медленным, что поможет избежать быстрого роста давления в цилиндре. В работе [239] в результате моделирования было

показано, что крупномасштабная стратификация среды, как по температуре, так и по составу в реальном двигателе, сглаживает амплитуду волн давления, помогает уменьшить осцилляции и избежать сильного стука и повреждения двигателя. Это происходит из-за того, что разные области воспламеняются в разное время, приводя к последовательному распространению тепла и последующему замедленному росту давления. Во-вторых, локальное повышение давления вследствие выделения тепла распространяется по всему большому объему камеры, включая негорючие пятна

Предлагаемые для инициации воспламенения стримерные разряды имеют неоднородное распределение по пространству и временную зависимость энергии, вложенной в смесь, как от формы импульса напряжения, так и количества импульсов. Пространственное описание области воздействия разряда представляет большую сложность. Для решения задачи о воспламенении и формировании волны горения в 1D или 2D приближении необходимо выработать подходы к созданию активированной разрядом области. Разряд имеет филаментированную структуру, т.е. только часть области заполняется каналами-филаментами. Эта область благодаря наличию в ней химически активных частиц, созданных в результате диссоциации молекул кислорода и топлива электронным ударом, и дополнительного нагрева, инициирует горение в камере сгорания.

Есть несколько подходов для расчета параметров области энергоснабжения. Вообще говоря, описание метода создания активированной разрядом зоны и нахождение состава и температуры, может быть разным. Например, в [195] моделируют образование горячей области (керна) размером 0.5 мм из искрового канала, от которого идет формирование волны горения. В других работах приводится расчет нагрева и образования химически активных частиц электронным ударом в одном плазменном канале и дается оценка времени задержки воспламенения в зависимости от энергоснабжения [192,246]. Однако оценок времени задержки воспламенения недостаточно, чтобы говорить о возникновении устойчивой волны горения, тем более о режиме горения (дефлаграция, авто-воспламенение, переход в детонацию). Влияние величины радиуса разрядной области от 0 до 5 мм с равномерным распределением температуры (1000-2000 К) и состава смеси для фиксированного приведенного электрического поля и длительности разряда численно изучалось в работе [247]. Расчеты [247], использующие 0D и 1D модели, показали, что время задержки воспламенения очень чувствительно ко всем перечисленным параметрам. Однако в реальных стримерных разрядах температура и приведенное электрическое поле, которое определяет состав химически активных частиц, изменяются как по длине стримера, так и по радиусу канала, что, с учетом распределения каналов по пространству (филаментация), приводит к неравномерному нагреву и неоднородному распределению химически активных частиц в области, обработанной разрядом. В работе [248] было проведено 2D моделирование формирования волны горения от канала между двумя электродами

наносекундного искрового разряда. Наблюдались как термические, так и химические эффекты атомарного кислорода и их синергетическая активация. 2D моделирование импульсных неравновесных стримерных разрядов при высоких давлениях (10 атм) в метановоздушных смесях проводилось для геометрии коаксиальных электродов и геометрии одноэлектродного коронного разряда [249] в виде распространения одиночного стримера. Однако создать численную модель с учетом многоимпульсного и многоканального режима работы разряда, в результате чего за короткое время создается активированная область в реальном устройстве, представляет собой сложную и нерешенную до сих пор проблему. Также на развитие воспламенения, как это показано в нашей работе [215], влияет момент включения разряда относительно ВМТ. Как влияет разряд на формирование разного типа волн горения пока мало исследовано.

Химическая кинетика многостадийного воспламенения

Обычно процессы горения изучают на ударных трубах, в проточных реакторах, в закрытых сосудах-бомбах. Изучение кинетических процессов горения в условиях, приближенных к условиям в реальных двигателях, особенно эффективно может происходить в машинах быстрого сжатия или химическом реакторе сжатия, оборудованных специальными датчиками давления, а также приборами для забора пробы газа после окончания горения. Поршень в таких машинах имеет специальный профиль для подавления образования вихрей и создания однородной среды [250]. Такое оборудование в настоящее время довольно дорого и малодоступно. Поэтому результаты моделирования особенно важны. Результаты по низкотемпературному окислению и горению, получаемые на таких машинах, полезны для тестирования кинетических схем.

Многостадийность воспламенения углеводородных смесей с воздухом или кислородом активно изучалось в первой половине и середине 20-го века. Несмотря на то, что общий кинетический механизм этого явления понятен [224,226], кинетические схемы реакций разработаны для небольшого числа углеводородов. Более того, тестировать эти схемы очень сложно из-за отсутствия достаточного количества экспериментов, тем более, современных. За последнее десятилетие российскими учеными сделан большой вклад в разработке кинетических схем, описывающих низкотемпературное окисление и горение [251-253].

Существует несколько подходов к построению химической кинетической схемы в зависимости от поставленной задачи. Прежде всего, это детальный механизм окисления и горения, содержащий сотни компонентов и тысячи реакций. Например, полный механизм *n*-декана включает в себя 715 компонентов и 3872 реакции [254], которые были сгенерированы компьютером. Измерение мольных долей реагентов и продуктов реакции в процессе окисления помогает проверить кинетические механизмы [255]. Однако даже при условии хорошего описания эксперимента для одного мольного состава, кинетический механизм может не описать эксперимент

для другого мольного состава с тем же самым топливом. Такое противоречие было получено для времени индукции ацетилено-кислородной смеси разбавленной аргоном [256]. Другие методы используют неэкстенсивный принцип построения кинетического механизма (так называемый, оптимальный), который предполагает, что наблюдаемые различия в поведении алканов связаны, главным образом, с разницей констант скоростей однотипных ключевых реакций, а не с возникновением разнообразных реакций из-за увеличения количества реагентов [251,257]. Достаточно компактный детальный механизм для малых углеводородов был разработан Конновым А. [258,259] и включает 1200 реакций и 127 компонентов. Для некоторых приложений необходимо создать короткую кинетическую схему [260], чтобы включить ее в газодинамический код (CFD). Короткие схемы, как правило, достаточно хорошо улавливают некоторые свойства процесса сгорания, например, время задержки воспламенения в выбранных условиях. Однако для исследования воспламенения и горения в необычных условиях, таких как принудительное воспламенение от внешнего источника энергии (разряда), необходим оптимальный кинетический механизм.

Существует две точки зрения на описание низкотемпературного ($T_0=550-800\text{K}$) воспламенения смеси углеводород-окислитель. Например, в работе [260] описание воспламенения смеси C_3H_8 -воздух включает второе добавление молекулы O_2 к изомеризованной форме $\text{C}_3\text{H}_6\text{OOH}$ пропилопероксидного радикала $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$, то есть $\text{C}_3\text{H}_6\text{OOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OC}_3\text{H}_5\text{OOH} + \text{OH}$. Второе присоединение O_2 становится возможным, скорее всего, только при наличии свободной валентности в середине радикала $\text{C}_3\text{H}_6\text{OOH}$. Авторы [126,251,257,261] придерживаются иного мнения. Они считают, что для низших алканов CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 процесс изомеризации ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{OOH}$) затруднен из-за сложностей внутренней перестройки молекулы, когда внутренний атом Н переходит на конец радикала $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ и присоединяется к атому О, высвобождая валентность для присоединения O_2 . Более того, согласно экспериментам [262], процесс изомеризации алкилопероксидного радикала не очень важен в механизме окисления пропана. Авторы [126,251-253,257] и некоторые другие не учитывают второе присоединение молекулы O_2 и, тем не менее, хорошо описывают многие эксперименты по воспламенению при низких температурах. Различные эксперименты по низкотемпературному окислению и воспламенению показали, что ответственными за проявление холодных пламен являются образующиеся в процессе окисления промежуточные продукты – гидропероксиды, различные альдегиды (в пропано-воздушной смеси – это ацетальдегид - CH_3CHO). Эти молекулярные вещества, образующиеся при развитии основной неразветвленной цепи, дают при дальнейших превращениях свободные радикалы легче, чем исходные вещества. Затем эти радикалы вступают в цепную реакцию с вырожденным разветвлением: $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$, $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}$, $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO} + \text{OH}$. Именно низкотемпературное воспламенение ответственно за такое явление, как «стук» в

двигателе [224]. Проявление эффекта отрицательного температурного коэффициента (ОТК) характерно в низкотемпературном диапазоне работы реактора химического сжатия (или НССИ двигателя), при низких начальных температурах. ОТК приводит к нестабильной работе реактора, которая проявляется в скачках давления, температуры, затухании пламени.

Многоступенчатое воспламенение включает стадии холодного пламени ($T \sim 550-750$ К), голубого пламени ($T \sim 800-1000$ К) и горячего пламени ($T > 1000$ К), а при определенных условиях также и проявление ОТК скорости окисления смеси (ОТК представляет собой немонотонное поведение скорости окисления или времени задержки воспламенения от начальной температуры смеси). Каждая стадия характеризуется пиковым увеличением плотности ОН и ступенчатым выделением химической энтальпии топливной смеси [251].

Из-за необходимости стимулировать горение при достаточно низких температурах, описание детальной химической кинетики для численного воспроизведения особенностей воспламенения в реальном устройстве является насущной задачей.

1.9 Основные выводы для формулировки задач

Анализ литературы показывает значительный прогресс в понимании процессов плазменной очистки, однако отсутствует адекватное описание всей совокупности явлений, протекающих в импульсных газоразрядных устройствах. Основные физико-химические процессы исследованы, но особенности разрядов стримерного типа (множественность стримеров и их ветвление), связанные с временной и пространственной дискретностью подвода энергии к газу, вызывают трудности в описании явления в целом. Анализ недостатков однородных (нульмерных) моделей применительно к описанию процессов очистки, позволяет сделать вывод об актуальности создания кинетических моделей, учитывающих неоднородность распределения параметров газа в существующих реакторах с различной конфигурацией электродов, и изменение состава от импульса к импульсу. Возможности экспериментального исследования стримера ограничены измерениями таких параметров, как длина канала, скорость, интенсивность излучения, ток через электрод, от которого стартуют стримеры, суммарный объемный заряд, средняя напряженность поля по длине стримера и некоторых других.

Поскольку импульсные коронные или диэлектрические барьерные разряды широко исследовались с целью их практического применения для очистки выхлопных газов автомобилей, электростанций и заводов, то из основных проблем в этих методах является снижение потребляемой мощности устройств, производящих плазму. Во многих работах отмечается эффект от объединения плазмы с катализатором, причем суммарный эффект больше, чем сумма их индивидуальных эффектов, приводящих к значительному увеличению конверсии реагента, выхода определенных продуктов, а также энергоэффективности всего процесса. Наиболее

энергозатратной является первая стадия очистки в газоразрядной плазме, причем для оценки энергозатрат на удаление вредных примесей нельзя пользоваться результатами, полученными для одиночного импульса в смеси с неизменным начальным составом.

Принципы применения неравновесной плазмы атмосферного давления для очистки продуктов сгорания без катализаторов основано на эффективной диссоциации таких газов как кислород, вода, углекислый газ. С точки зрения моделирования химических процессов важно подчеркнуть, в чем сходство и отличие импульсного коронного и барьерного разрядов и как это влияет на конечный результат конверсии. Поскольку на результат влияет частота следования импульсов, скорость прокачки газа, удельный энерговклад и др., то при моделировании необходимо учитывать дискретность подвода энергии как по времени, так и по пространству.

Выявлено, что для эффективного уменьшения энергозатрат на окисление NO наиболее эффективными углеводородами являются этилен (C_2H_4) и пропилен (C_3H_6). Как отмечалось выше, химическая кинетика нетермической плазмы с углеводородами сложна и не до конца понятна. При наличии воды в продуктах сгорания важными являются процессы взаимодействия C_3H_6 с атомом O и радикалом OH. В литературе есть некоторые рекомендации по каналам и продуктам реакции C_3H_6+O . Как показали экспериментальные результаты, полная константа скорости этой реакции достаточно точна, а наибольшая неопределенность связана с соотношением между каналами этой реакции, которые дают те или иные продукты. В моделировании разные авторы используют различные каналы и их соотношения между собой. Неоднозначность выбора канала такой критически важной реакции требует дополнительного исследования. Также стоит отметить, что в приведенных в данной Главе работах, не рассматривался эффект температуры на свойства стримера с точки зрения влияния на результат конверсии NO_x .

Как показало сопоставление энергетической эффективности удаления оксидов азота и летучих органических соединений, для удаления тяжелых ароматических углеводородов (ТАУ) требуется значительно больше энергии, чем для удаления NO_x . Предметом наибольшего интереса во многих работах по очистке газа от тяжелых углеводородов является выявление ведущих реакций и продуктов в процессе удаления при промежуточных температурах. Отмечается, что при наличии плазмы, помимо химических реакций между нейтральными веществами, в процессе удаления могут участвовать ионно-молекулярные реакции. Их влияние на разложение ТАУ до конца не изучено. O и OH остаются основными активными компонентами с высокой реакционной способностью, которые используются для объяснения экспериментальных результатов. Во многих работах подчеркивается большая роль метастабильных состояний азота в деградации ТАУ, окислительные реакции важны при наличии молекулярного кислорода в основном составе смеси.

Но лучший путь для снижения вредных примесей в выхлопе компрессионного двигателя - оптимизация процессов горения, поскольку стоимость системы последующей обработки выхлопа

на современном грузовике примерно такая же, как стоимость самого двигателя. Ради этих целей предлагается действовать в рамках современной стратегии низкотемпературного горения (LTC strategies – low temperature combustion strategies). Она предполагает использовать химические свойства самой смеси с $\phi < 0.9$. Снижение максимальной температуры горения снижает концентрацию NO, приводит к отсутствию сажи и меньшим потерям тепла на стенках цилиндра. Лучшим двигателем для LTC strategies считается двигатель HCCI, в котором воспламенение происходит за счет сжатия гомогенной смеси. Управление протеканием низкотемпературной стадии горения возможно за счет введения в реактор химически активных частиц.

В настоящее время для расширения стабильных условий работы двигателя HCCI исследуется гибридный двигатель, или двигатель SA-HCCI. Для двигателя SA-HCCI вместо искрового разряда предлагается использовать новый воспламенитель на основе разряда, создающего неравновесную плазму. Поскольку многие углеводороды, которые используются в качестве топлива, обладают свойством многостадийного воспламенения, то понимание того, как разряд влияет на проявление этого свойства во время сжатия смеси в цилиндре двигателя, является очень актуальной, не решенной до сих пор задачей. Необходимо восполнить пробел в области изучения влияния плазмы на протекание низкотемпературной стадии горения в ДВС. Влияние разряда на отрицательный температурный коэффициент (ОТК) полной скорости окислительного процесса, требует отдельного исследования. Есть небольшое количество экспериментов, которые показывают уменьшение проявления ОТК, однако только в наших работах представлено моделирование воздействия наносекундного стримерного разряда на ОТК.

Есть некоторые ограничения на использование неравновесного разряда либо режима его работы. От этого зависит состав выхлопа двигателя. Вопрос оптимизации режима работы разряда тоже до конца не решен. Однако есть эксперименты, которые показывают, что использование неравновесного разряда для воспламенения потенциально устраняет необходимость применения дорогостоящих систем последующей обработки выхлопных газов (что сопоставимо с дополнительным использованием топлива на 2-4%), что говорит о важности таких исследований.

В настоящее время исследования в области создания объемного поджигающего устройства горючей смеси дошли до стадии тестирования и использования на реальных двигателях в крупнейших автомобильных компаниях. Отметим, что путем резонансной подстройки к давлению (плотности газа), высокочастотный коронный разряд можно зажигать при разных давлениях вплоть до 40 бар с сохранением приблизительно того же объема, занятого стримерами (радиус активированной зоны по сечению ~ 0.5 см и больше). Значительная часть энергии этих разрядов расходуется на образование химически активных частиц электронным ударом, которые инициируют воспламенение в большей степени, чем нагрев.

Несмотря на то, что есть несколько подходов для расчета параметров области энерговыделения, в случае стримерного разряда в них не учитывается неравномерность заполнения стримерами активированной зоны и импульсно-периодический характер воздействия. Пространственное описание области воздействия стримерного разряда при повышенных температуре и давлениях представляет большую сложность. Эта проблема до сих пор не решена. Для решения задачи о воспламенении и формировании волны горения в 1D или 2D приближении необходимо выработать подходы к созданию активированной разрядом области. Кроме того, необходимо учесть, что давление в камере сгорания меняется в результате движения поршня. Обычно при изучении горения в ДВС в 1D приближении рассматривают распространение волны горения в условиях постоянного объема. Также на развитие воспламенения влияет момент включения разряда относительно ВМТ.

В ряде работ при численном исследовании механизма возникновения интенсивных волн давления при спонтанном авто-воспламенении горячих точек перед фронтом пламени или при сжатии фронтом пламени несгоревшего газа показана зависимость развития сценария горения от свойства смеси проявлять в большей или меньшей степени ОТК скорости окисления. В экспериментах, где инициация горения осуществлялась разрядом, если возникала волна горения, наблюдалось ускоренное распространение пламени по смеси, подготовленной не только увеличением температуры, но и появлением активных компонентов.

Исходя из литературного обзора, можно сказать, что изучение воздействия разряда на топливную смесь в двигателе НССІ находится в начале своего пути и является перспективным с точки зрения дальнейшего использования в двигателестроении. А процессы воспламенения, формирования, распространения волны горения, возникновение авто-воспламенения в НССІ двигателе под воздействием импульсно-периодического стримерного разряда до сих пор мало изучены.

Таким образом, в диссертационной работе основное внимание должно быть уделено селективному воздействию неравновесного разряда на плазмохимические процессы, т.е. с одной стороны важна наработка полезных химически активных частиц для дальнейшей конверсии смеси, с другой стороны, необходимо выработать способ воздействия, чтобы не вызвать ухудшение в работе газофазного реактора. В нашем случае это газофазный плазмохимический реактор для удаления токсичных примесей и химический реактор сжатия – аналог двигателя НССІ. Нужно осуществить энергоэффективное воздействие разрядом для получения макроэффекта: удаление токсичных примесей из загрязненных смесей или организации горения в цилиндре компрессионного двигателя для обедненных топливных смесей, проявляющих многостадийное воспламенение.

Глава 2 МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

Для решения различных задач по очистке загрязненных газов от токсичных примесей, конверсии и горению была создана собственная база данных по химической кинетике. В этой главе представлены принципы создания базы данных, результаты тестирования кинетических схем, а также результаты моделирования конкретных экспериментов. Материалы, отражающее содержание этой главы, опубликованы во многих работах, в том числе [111,176, 215,221,263-267].

2.1 Основные положения для создания модели химической кинетики

Наша исходная база данных в настоящий момент содержит около 2500 реакций с участием более чем 250 нейтральных и заряженных компонентов, включая реакции с возбужденными молекулами, атомами, радикалами и гидратированными ионами в газовой фазе. В исходной базе данных содержится информация о реакциях и их константах скоростей с указанием на источник, собранная из литературных обзоров [130, 268-275], ряда статей [126, 251, 262,276-278,] и др., и из базы данных NIST [279]. В ней не содержатся реакции, константы скоростей которых зависят от приведенного электрического поля. Для конкретных условий расчета (температура, давление, начальный состав) программный блок первичной подготовки формирует из исходной базы рабочие файлы реагентов и реакций (рабочую базу данных) [280]. Список реагентов включает в себя начальные компоненты, а также продукты их последующих реакций. При создании рабочей базы проводился анализ степени влияния компонентов и реакций на кинетику ключевых веществ, после чего оставлялись наиболее важные процессы (см. Главу 3). Используемые рабочие файлы содержали разное число компонентов и реакций в зависимости от задачи. При необходимости кинетическую схему можно существенно уменьшить (увеличить), введя более мягкие (жесткие) условия отбора. Исходная база данных пополнялась по мере появления новых задач.

В Главах 3, 4 и 5 подробно обсуждается химическая кинетика для конкретных смесей в задачах очистки в газоразрядных системах. Особенности задачи по очистке загрязненных газов накладывают определенные условия на выбор реакций. Химический состав плазмы изменяется как в результате единичного воздействия разряда, так и в результате изменения фона из-за импульсно-периодического характера введения энергии в разрядную камеру. Список реагентов должен включать в себя компоненты фонового газа и стримерных каналов, а также продукты их последующих взаимодействий. В качестве фонового газа были: загрязненный воздух, продукты сгорания метана, выхлоп дизельного двигателя, дымовой газ, биогаз, чистый азот и азот с добавлением оксидов углерода и воды. В составе фонового газа могли быть разные токсичные примеси в количестве от 1 ppm до 1000 ppm: оксиды азота и серы, углеводороды (формальдегид,

этилен, пропилен, нафталин). Отсутствие или неопределенность в ряде констант скоростей реакций (разный набор каналов с разными продуктами реакций) требовал дополнительного изучения, поэтому проводилось сравнительное моделирование процесса очистки, и результаты сопоставлялись с экспериментом. В расчет включались те реакции, которые давали наилучшее соответствие с экспериментом по удалению токсичной примеси от вложенной в газ энергии разряда. Например, общая реакционная схема взаимодействия этилена и пропилена с радикалом $\cdot\text{OH}$ известна, но для некоторых реакций этой цепи константы скорости в явном виде отсутствуют и есть только рекомендации по их вычислению. В нашей работе [114] были построены схемы реакций для C_2H_4 и C_3H_6 и оценены недостающие константы скоростей процессов, которые представлены в Главе 5 и Приложении Б.

Особенности химического кинетического механизма горения

Для задач горения в исходную базу данных были включены реакции для следующих видов веществ в качестве топлива: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , CH_3CHO . Предполагалось, что процессы воспламенения и горения происходят в диапазоне температур $T=500-3500$ К и давления $P=0.2-100$ бар. При определенных начальных условиях в горючей смеси возможно последовательное высвобождение внутренней энергии, приводящее к многостадийному воспламенению в замкнутом объеме, т.е. последовательному появлению холодного, голубого и горячего пламени. Внешним проявлением такого окисления является флюоресценция формальдегида и формила, наблюдаемая в видимом диапазоне длин волн в синей области спектра. Пропан обладает свойством проявлять многостадийное воспламенение. Поскольку он был основным топливом для решения задач по горению, то важно было внести в схему те реакции, которые бы правильно описывали как низкотемпературное воспламенение, так и присутствие отрицательного температурного коэффициента (ОТК) полной скорости окисления смеси. Известно, что область ОТК достигается, когда с ростом температуры скорость окисления смеси уменьшается настолько, что вместо сокращения времени индукции наблюдается увеличение времени индукции (немонотонная зависимость времени задержки воспламенения от начальной температуры смеси) (см. рисунок 2.1.1). Описание низкотемпературного воспламенения не включало второе присоединение кислорода (O_2) к изомеризованной форме алкил-пероксидного радикала $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ ($\text{C}_3\text{H}_6\text{OOH}$ – изомер), т.е. $\text{C}_3\text{H}_6\text{OOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OC}_3\text{H}_5\text{OOH} + \text{OH}$. Аргументом такого подхода служит то, что процесс изомеризации затруднен из-за сложностей внутренней перестройки молекулы, когда внутренний атом Н переходит на конец радикала $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ и присоединяется к атому О, высвобождая валентность для присоединения O_2 [251,261, 262]. Более того, эксперименты [272] показали, что путь через изомеризацию алкил-пероксидного радикала не очень важен в механизме окисления

пропана. В кинетике преобразования пропана учитывалось 2 формы пропильных радикалов: $n\text{-C}_3\text{H}_7$ и $\text{iso-C}_3\text{H}_7$.

По поводу второго присоединения кислорода к изомеризованной форме радикала RO_2 можно сказать, что такое возможно, если углеродная цепь - длинная, т.е. больше или равно 5 (может быть 4) атомов С, когда внутренний атом Н связан с углеродом слабо. А в коротких молекулах (легких углеводородах) это очень затруднено (связь С-Н более сильная), требуется энергия в 20 ккал (а в некоторых случаях и 35 ккал). Тогда как реакция $\text{RO}_2 + \text{RH}$ ($(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_8) = \text{C}_3\text{H}_7\text{OOH} + \text{C}_3\text{H}_7$) идет с затратой только 10 ккал [224]. Как отмечается в работе [252], низкотемпературное разветвление происходит благодаря группе реакций с одним присоединением кислорода, а путь окисления через изомерные формы может быть исключен, так как он медленнее, чем путь окисления через неизомеризованные частицы.

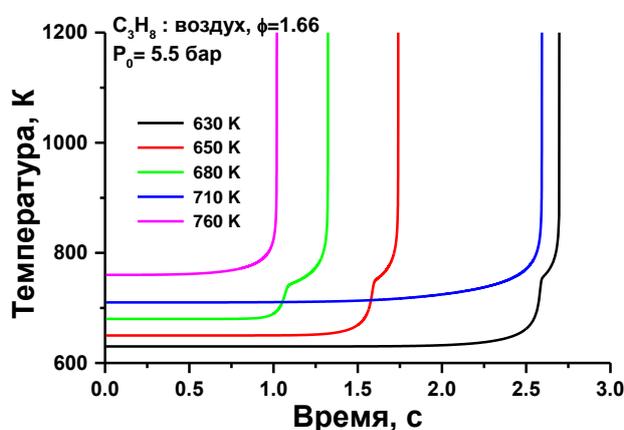


Рисунок 2.1.1 Иллюстрация проявления холодной стадии и горячей стадии воспламенения, а также ОТК в пропано-воздушной смеси для разных начальных температур.

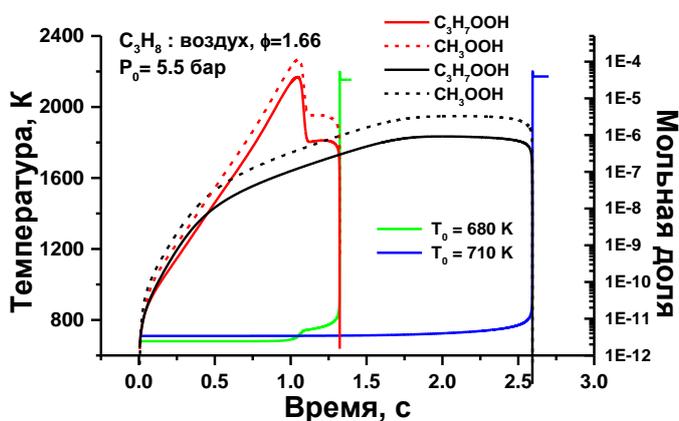


Рисунок 2.1.2 Концентрации органических пероксидов для разных начальных температур в пропано-воздушной смеси при двухстадийном ($T_0=680$ К) и одностадийном ($T_0=710$ К) воспламенении. Красный цвет - для $T_0=680$ К, черный цвет - для $T_0=710$ К.

На основании изложенного выше подхода, многостадийное воспламенение в наших расчетах описывалось достаточно хорошо и включало холодно-пламенную стадию ($T \sim 550-750$ К), стадию голубого пламени ($T \sim 800-1000$ К) и стадию горячего пламени ($T > 1000$ К), а также проявление ОТК (рисунки 2.1.1, 2.1.2). Каждая стадия характеризуется пиковым увеличением концентрации ОН и ступенчатым выделением тепла в топливно-воздушной смеси из-за разрушения органических пероксидов C_3H_7OOH , CH_3OOH (рисунок 2.1.2). На рисунке 2.1.1 видно, что низкотемпературное воспламенение происходит при начальной температуре подогрева смеси $T \sim 630-680$ К, что заметно ниже порога воспламенения, характерного для горячих пламен. Обрыв воспламенения на второй стадии (стадия голубого пламени), при которой образуется сингаз (смесь CO и H_2), приводит к тому, что остается невыделенной значительная часть химической энтальпии. Этот газ может быть использован в дальнейшем в различных энергоустановках. Важные реакции для низкотемпературного окисления и воспламенения пропано-воздушной смеси приведены в Приложении А. Разрушение пероксидов на стенках сосуда учтено в нескольких реакциях, которые могут быть включены при соответствующих условиях.

2.2 Тестовые расчеты

Различные тесты по определению времени задержки воспламенения проводились в широком диапазоне температур, давлений и коэффициентов избытка топлива при самовоспламенении топливных смесей, содержащих CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и CH_3CHO [176,215]. Химический кинетический механизм дает хорошее соответствие с экспериментами. Для решения проблемы многостадийного воспламенения, включая поведение ОТК в смеси пропан-воздух, была сформирована система из 710 элементарных реакций (сумма прямых и обратных реакций) и 103 компонентов. Например, эта схема реакций была использована для описания образования оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру газотурбинной установки [266]. В камере сгорания самовоспламенение смеси CH_4 -воздух (или CH_4 -воздух-пар) при $T_0 = 700$ К и $P = 50$ бар происходило в течение ~ 4 секунд [266]. Это значение времени индукции очень близко к расчетным результатам, полученным с помощью механизма KINETCH [281] при тех же условиях.

Система химических реакций была тщательно отобрана, чтобы описать все стадии горения. Условно можно выделить четыре набора реакций:

1. Низкотемпературное окисление, или холодно-пламенная стадия, которая протекает через образование органических гидроперекисей и альдегидов, характеризуется вырожденным разветвлением цепи при $T \sim 550-750$ К. Эта стадия заканчивается подъемом температуры и давления (величина зависит от состава смеси и начальных условий).

2. Стадия голубого пламени протекает при $T=800-1000$ К, основным компонентом, определяющим характер протекания окисления, является перекись H_2O_2 . Эта стадия также заканчивается подъемом температуры и давления.

3. С ростом температуры создаются условия для быстрого разветвления цепи и увеличения концентрации OH с образованием конечных продуктов, это стадия горячего пламени. Ей соответствует максимальная температура, которая также зависит от состава смеси и температуры подогрева.

4. Чтобы описать хими-ионизацию и кинетику заряженных частиц в углеводородных смесях к схеме реакций с участием нейтральных частиц были добавлены реакции, включающие следующие компоненты: электроны, HCO^+ , H_3O^+ , O_2^- , O_4^- , CO_3^- .

2.2.1 Эксперименты на ударных трубах

На рисунках 2.2.1-2.2.4 представлено сравнение результатов расчета зависимости времени индукции от температуры различных смесей [176], содержащих метан, этан и пропан, с экспериментами, проведенными на ударных трубах. Численное моделирование горения газообразной смеси топливо-воздух выполнялось при постоянном объеме в адиабатических условиях. Время индукции определялось в момент достижения максимальной температуры. Модель учитывает изменение состава из-за химических превращений, происходящих в системе, и выделение и поглощение тепла в результате химических реакций. Расчет воспламенения проводился с использованием программного кинетического кода, который является составной частью кода CFD [282]. Краткое описание численной модели и основных уравнений для горения газообразного топлива можно найти в работах [266,267], а также они представлены ниже в разделе 2.3. Термодинамические свойства были взяты, в основном, из работ [257,275,279, 284]. Как видно из рисунков, тестирование показало хорошее согласие с экспериментом.

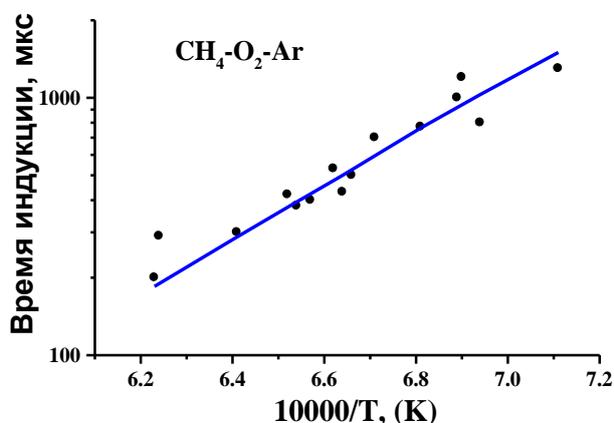


Рисунок 2.2.1 Время индукции в зависимости от обратной температуры в смеси: $9.5\%CH_4+19\%O_2+71.5\%Ar$
Символы - эксперимент [285].
 $P_0=2.58-2.92$ бар.

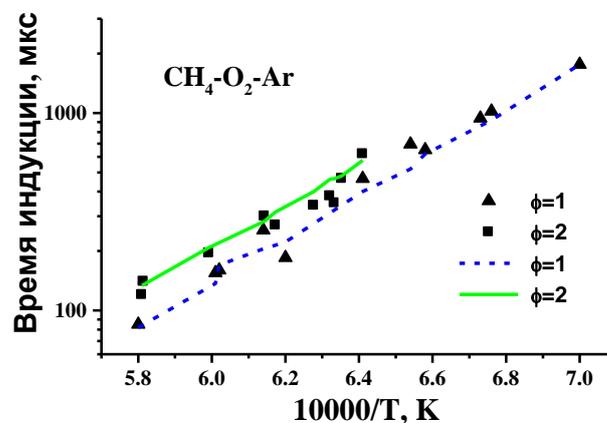


Рисунок 2.2.2 Время индукции в зависимости от обратной температуры в смесях:
 $\phi=1$ - $9.1\% CH_4$; $18.2\% O_2$; $72.7\% Ar$;
 $\phi=2$ - $16.7\% CH_4$; $16.7\% O_2$; $66.6\% Ar$.
Символы - эксперимент [286]. $P_0=1.6-2.2$ бар.

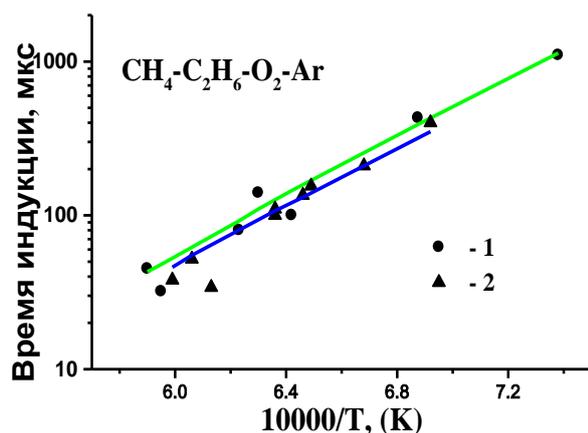


Рисунок 2.2.3 Время индукции в зависимости от обратной температуры в смесях:
 1 - 3.29% $\text{CH}_4 + 0.21\text{C}_2\text{H}_6 + 7\%\text{O}_2 + 89.5\%\text{Ar}$,
 2 - 3.29% $\text{CH}_4 + 0.32\text{C}_2\text{H}_6 + 7\%\text{O}_2 + 89.15\%\text{Ar}$.
 Символы - эксперимент [287].
 $P_0 = 6.1 - 7.6$ бар.

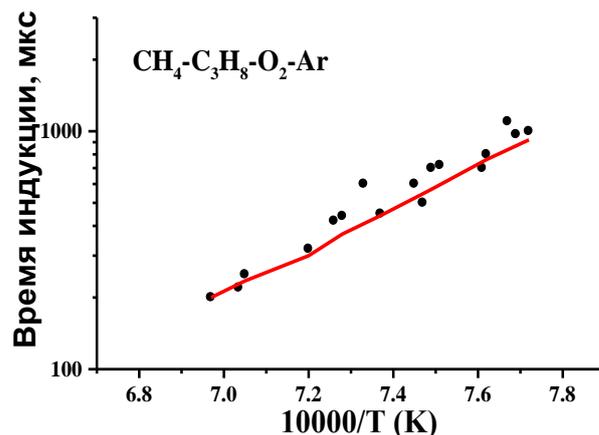


Рисунок 2.2.4 Время индукции в зависимости от обратной температуры в смеси:
 $9.5\%\text{CH}_4 + 1.9\%\text{C}_3\text{H}_8 + 19\%\text{O}_2 + 69.6\%\text{Ar}$
 Символы - эксперимент [285].
 $P_0 = 2.15 - 2.38$ бар.

На рисунках 2.2.5а,б приводятся результаты тестирования для смеси, в которой в качестве топлива использован ацетилен. Расчеты были сделаны для условий экспериментов работы [288]. В эксперименте определялось время индукции за фронтом отраженной ударной волны в смеси $\text{C}_2\text{H}_2:\text{O}_2:\text{Ar}$. Поскольку некоторое время газ за фронтом покоится, то расчеты были выполнены для условия постоянной плотности (объема). Согласие с экспериментом достаточно хорошее. Заметная разница при больших временах индукции для $\phi=1$ связана с особенностями измерений на ударной трубе (возрастает роль пограничных слоев, что приводит к возникновению неоднородности в объеме).

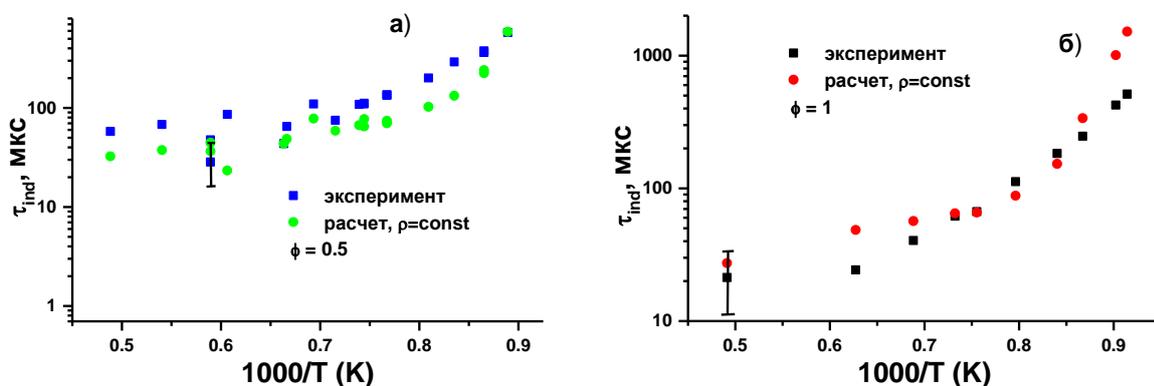


Рисунок 2.2.5,а, б Зависимость времени индукции от обратной температуры для смеси $\text{C}_2\text{H}_2:\text{O}_2:\text{Ar}$ с разным коэффициентом избытка топлива: а) $\phi=0.5$, б) $\phi=1$. $P_0 = 0.28 - 1.04$ бар.
 Эксперимент: [288].

2.2.2 Многостадийное воспламенение. Горение ацетальдегида

Проявление низкотемпературного окисления углеводородо-воздушных смесей сопровождается ступенчатым выделением химической энтальпии топливной смеси за счет разложения органического гидропероксида. В экспериментах многостадийное воспламенение (холодное, синее и горячее пламя) идентифицируется по ступенчатому росту давления [289] и по флуоресцентному излучению формальдегида (CH_2O^*) и формила (CHO^*) [224,232,290,226], наблюдаемого в видимом диапазоне длин волн в синей области спектра. В расчетах идентификацией этих пламен является ступенчатое изменение температуры (давления) и пиковый рост концентрации OH (см. рисунок 2.2.6).

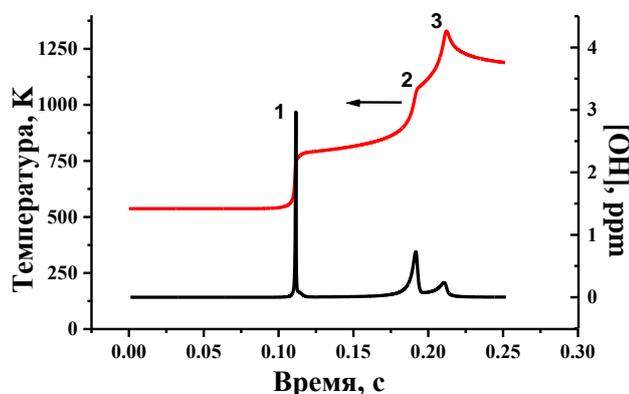


Рисунок 2.2.6 Температура и концентрация OH для смеси $75\%\text{CH}_3\text{CHO}+25\%\text{O}_2$. $T_0=537$ К, $P_0=0.641$ атм. 1- холодное пламя, 2- голубое пламя, 3- горячее пламя. Представлено в работе [265].

Ацетальдегид – очень удобный объект экспериментального и теоретического исследования многостадийного воспламенения [276, 278, 291,292]. Он имеет, в зависимости от режима, хорошо выраженные холодные, голубые и горячие пламена, которые наблюдаются при давлении ~ 700 Торр. Представленные здесь расчеты проводились с помощью кинетического кода при постоянном объеме (плотности) с учетом тепловыделения [282]. Охлаждение стенками не учитывалось. Однако влияние разложения перекисей на стенках приблизительно (поскольку они недостаточно изучены) учтено в нескольких реакциях, что особенно существенно при пониженных давлениях. На примере смеси $75\%\text{CH}_3\text{CHO}+25\%\text{O}_2$ отчетливо просматривается ОТК смеси. На рисунке 2.2.7 показана зависимость суммарного времени индукции (сумма времен индукции холодного пламени, голубого и горячего пламени) от начальной температуры смеси при одном и том же начальном давлении.

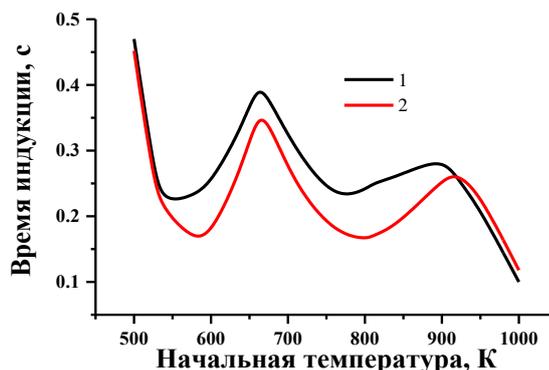


Рисунок 2.2.7 Зависимость суммарного времени индукции от начальной температуры при самовоспламенении смеси 75%CH₃CHO+25%O₂. P₀=0.641 бар. 1 – результаты расчетов работы [251,278], 2 - результаты наших расчетов [265] .

На рисунке 2.2.8, в соответствии с указанным диапазоном температур, представлены температурные кривые для разных начальных температур, у которых характер воспламенения изменяется от трехстадийного до одностадийного.

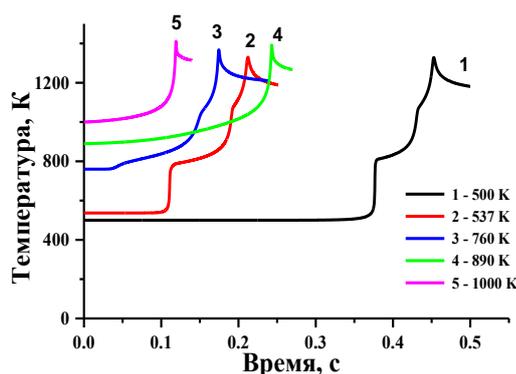


Рисунок 2.2.8 Зависимость температуры от времени при самовоспламенении смеси 75%CH₃CHO+25%O₂ для разных начальных температур. P₀=0.641 бар.

Как видно из рисунка 2.2.7, кривая времени индукции в зависимости от температуры имеет два минимума в диапазоне 540-600 К и 750-850 К, что является проявлением двух ОТК скорости реакции окисления для смеси 75%CH₃CHO+25%O₂. Приблизительно до 760 К воспламенение трехстадийное, от 760 до 890 – двухстадийное, и далее до 1000 К – одностадийное воспламенение с монотонным ростом температуры (см. рисунок 2.2.8). Увеличение времени индукции с ростом температуры в диапазоне 600-650 К связано с уменьшением концентрации перекиси ацетила CH₃COOOH, второй рост времени индукции в диапазоне 800-900 К связан с уменьшением концентрации гидроперекиси H₂O₂. Подробное описание низкотемпературной кинетики воспламенения ацетальдегида через образование и распад перекиси ацетила CH₃COOOH приведено в нашей работе [265]. Кинетическая схема для воспламенения CH₃CHO является

составной частью схемы для многостадийного воспламенения пропана. Большинство реакций было взято из работ [276,278]. Поэтому на рисунке 2.2.7 приведено сравнение с результатами расчетов из [278]. Следует отметить, что в наших расчетах не учитывался теплообмен со стенками и потери радикалов на стенках сосуда. Также это было сделано и в работе [278]. Согласие достаточно хорошее. Если в расчетах учесть потери радикалов на стенках, время индукции возрастает приблизительно на 0.01-0.02 секунды.

Таким образом, в результате численного моделирования были получены три области воспламенения смеси ацетальдегида с кислородом, каждая из которых характеризуется определенным режимом и составом (см. рисунок 2.2.8): 1-я область – до $T \sim 800$ К, $P \sim 1$ бар, этот первый скачок температуры более чем на 200° обязан распадом перекиси ацетила CH_3COOOH (холодное пламя); 2-я область – до $T \sim 1000$ К, $P \sim 2$ бар, второй скачок температуры (голубое пламя) обязан распадом перекиси H_2O_2 ; 3-я область – от $T \sim 1000$ К, $P \sim 3$ бар, на третьей стадии (горячее воспламенение) с ростом температуры создаются условия для быстрого разветвления цепи и увеличения концентрации OH с образованием конечных продуктов. В зависимости от начальных условий P_0 и T_0 , трехстадийное воспламенение может вырождаться в двухстадийное и одностадийное, с отсутствием любой из трех стадий. Это связано с пределами воспламенения на диаграмме P – T и наличием отрицательного температурного коэффициента скорости окисления.

2.2.3 Особенности воспламенения при высоких давлениях

Как уже говорилось в Главе 1, роль химической кинетики в компрессионном двигателе является определяющей. Кинетическая схема реакций должна описывать многостадийное воспламенение, поскольку это важно для правильного учета тепловыделения на предпламенной стадии. Низкотемпературное воспламенение в закрытом объеме может произойти при начальной температуре подогрева смеси $T_0 \sim 600$ - 750 К при давлениях в несколько атмосфер, что заметно ниже порога воспламенения, характерного для горячих пламен ($T_0 > 1000$ К).

На рисунках 2.2.9а,б приведены расчеты для бедных ($\phi = 0.5$ - 0.6) и богатых ($\phi = 1.66$) смесей пропан-воздух в сравнении с экспериментальными результатами [289,293,294]. В расчетах критерии определения времени задержки воспламенения были близки к тем, что были в экспериментах. В [289] время задержки воспламенения (или истинное воспламенение, как определяют авторы [289]) определялось при резком увеличении давления в закрытом сосуде, помещенном в печь. Дополнительные сведения о сравнении расчетов с экспериментами [289] представлено в Главе 6 и моей статье [176]. В работе [293] время задержки воспламенения регистрировалось путем измерения профилей давления и излучения возбужденного радикала CH^* за отраженной ударной волной. Время задержки воспламенения определялось примерно в то время, когда давление увеличивалось на 20%. В работе [294] определение времени задержки

воспламенения было весьма субъективным. Оно было измерено в начале повышения давления, потому что, как отмечают авторы [294], задержка воспламенения по изменению давления связана с повышением температуры из-за горения и тепловыделения, и была лучшей мерой начала основного сгорания. В расчетах время задержки воспламенения определялось при увеличении давления на 7%. Все расчеты выполнены в условиях постоянного объема в адиабатических условиях, и они вполне соответствуют экспериментам, которые проводятся в закрытом сосуде, помещенном в печь [289].

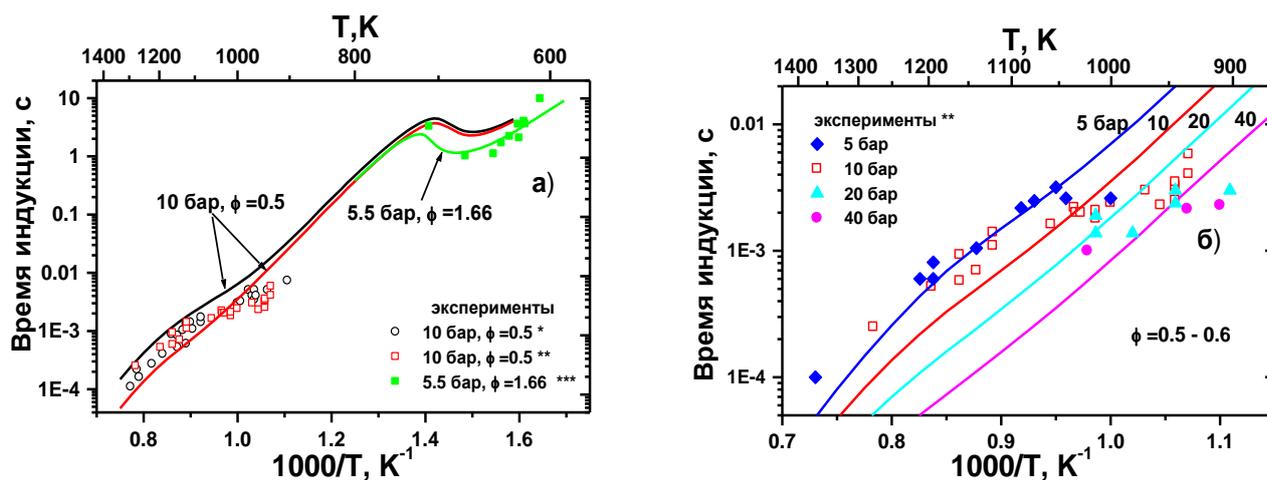


Рисунок 2.2.9 Время задержки воспламенения в смеси пропан-воздух в зависимости от обратной начальной температуры. Кривые - расчеты, символы - экспериментальные данные: «*» - [293], «**» - [294], «***» - [289].

Однако для работ [293] и [294] видно, что, несмотря на разные критерии определения времени индукции (20% и 7% рост давления), экспериментальные данные находятся в одном диапазоне времен, и ниже 1000 K намечается резкое замедление роста времени индукции. Выше упоминалось, что на больших временах (10 мс, рисунок 2.2.9) начинают играть роль погранслои, давление в объеме растет быстрее, чем от роста температуры, поэтому необходимо учитывать дополнительный член dP/dt . Однако стоит отметить, что такой «загиб» в сторону низких температур наблюдается для разных, как правило, обедненных видов топлива (сингаз [295,296], водород [296], пропан [293,294]), при разных начальных давлениях на одних и тех же временах (~5-10 мс) и $T < 1000$ K в экспериментах на ударных трубах, проточных реакторах и в машинах быстрого сжатия. По всей видимости, это не связано с кинетической схемой, а связано с неоднородностью («пятнистостью» воспламенения), с началом реакций в смеси еще во время перемешивания, каталитическими реакциями на стенках, приводящих к образованию и разложению H_2O_2 до двух OH [296]. Другая точка зрения состоит в том, что при повышенных давлениях вблизи низкотемпературного предела воспламенения в несколько раз возрастает

скорость химических эндотермических реакций (например, $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$, $\Delta E = 11$ ккал). Учет квантовых поправок на функцию распределения частиц по импульсам (из-за неопределенности энергии частиц при высокой частоте соударений) позволяет получить «загиб» времени индукции [297]. Однако такой подход требует экспериментального подтверждения. Таким образом, при сравнении экспериментальных и расчетных данных необходимо учитывать тип оборудования, размеры и методы измерения.

Химическая кинетика горения метана является составной частью кинетики горения пропана. Поэтому ниже приводится валидация схемы горения метана при высоких давлениях, характерных для двигателя НСЦИ. На рисунке 2.2.10а,б представлены расчеты для бедной ($\phi=0.4$) и богатой ($\phi=3$) метановой смеси, которые сравниваются с результатами экспериментов [298], выполненных на ударных трубах. Видно, что схема хорошо описывает воспламенение при высоких давлениях в диапазоне температур 1100-1400 К. С ростом давления время индукции уменьшается.

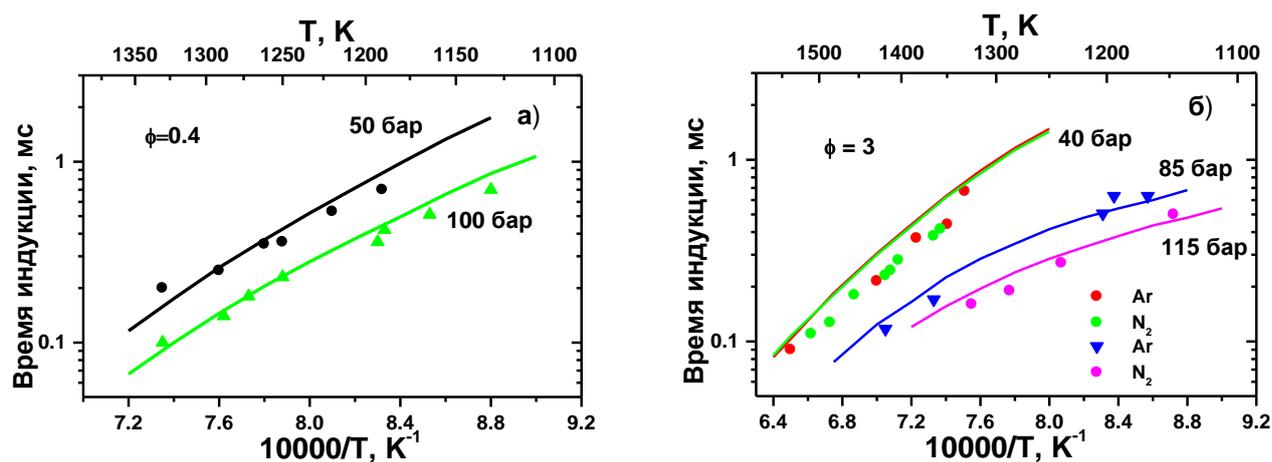


Рисунок 2.2.10а,б. Время задержки воспламенения смеси метана с кислородом, разбавленной аргоном и азотом, дано в зависимости от обратной начальной температуры. Кривые - расчеты, символы - экспериментальные данные [298]. а) Данные для смеси $0.038\text{CH}_4 + 0.192\text{O}_2 + 0.77\text{Ar}$, б) данные для смеси $0.2\text{CH}_4 + 0.133\text{O}_2 + 0.667\text{Ar} (\text{N}_2)$.

В отличие от метановой смеси, в смеси пропана с воздухом четко проявляется ОТК. На рисунке 2.2.11 для двух значений давления $P=5.5$ бар и $P=30$ бар и для разных коэффициентов избытка топлива показана зависимость времени индукции τ_{ind} от начальной температуры смеси для адиабатических условий в закрытом сосуде. Там же для сравнения нанесены точки из экспериментов [289], которые также были получены в экспериментах в закрытом объеме. Из рисунка 2.2.11 следует несколько важных выводов: с ростом давления 1) время индукции уменьшается, 2) область ОТК смещается в сторону более высоких температур ($T_0 = 650-740$ К для

$P=5.5$ бар и $T_0=710-780$ К для $P=30$ бар для $\phi=1$), 3) область ОТК с ярко выраженным максимумом задержки времени воспламенения становится почти плоской. Однако сохраняется зависимость от величины ϕ , которая заключается в том, что более бедная смесь имеет наибольшее время задержки воспламенения, поэтому ее можно сильнее сжимать в двигателе без опасения раннего авто-воспламенения, и получить то же время задержки воспламенения, что и для стехиометрической смеси, хотя диапазон ОТК начинается в области более низких температур. Это замечание важно с точки зрения повышения мощности двигателя внутреннего сгорания, работающего на обедненной смеси. Для давления 30 бар экспериментальные данные в закрытом сосуде, по-видимому, отсутствуют. Однако есть экспериментальные данные, полученные в машине быстрого сжатия (RCM) [299,300]. Сравнение данных из работ [299,300] и тех, что получены в расчетах для адиабатического случая в закрытом сосуде, является некорректным, т.к. не учитываются потери тепла через стенки цилиндра RCM (для каждой RCM – свой коэффициент теплообмена), и химические процессы, которые происходят на стадии сжатия смеси, приводящие к выделению тепла на низкотемпературной стадии $T_0=700-800$ К за счет разложения гидропероксидов типа C_3H_7OOH , CH_3OOH , как это показано в моей работе [176]. Однако, в работе [301] результаты, полученные в адиабатических условиях, сравнивались с экспериментами в RCM [299]. Только для богатой смеси с $\phi=2$ расчеты дали хорошее согласие. Также в работе [301] было показано, что при добавлении молекулярного водорода проявление ОТК уменьшается, вплоть до исчезновения при 100% замещении пропана. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для пропано-воздушной смеси, проведенных на разных установках (ударные трубы и машины быстрого сжатия), где подчеркивается необходимость учета типа установки, можно найти в работе [302].

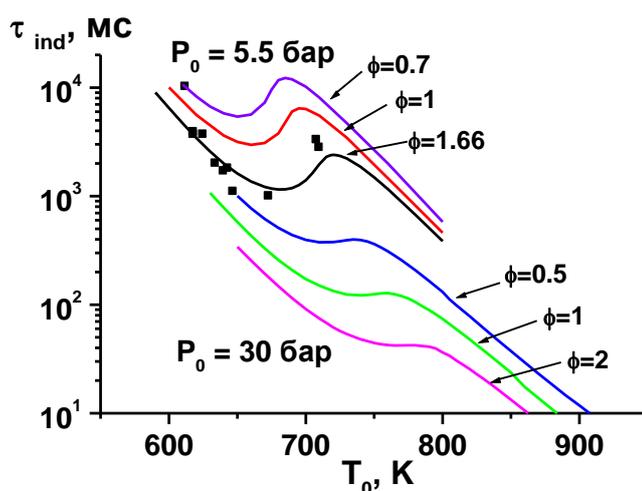


Рисунок 2.2.11 Зависимость времени индукции от начальной температуры пропано-воздушной смеси для разных коэффициентов избытка топлива. Кривые – расчет, символы – эксперимент [289].

2.2.4 Ламинарная скорость волны горения

Для решения задачи о формировании волны горения в пропано-воздушной смеси в цилиндре компрессионного двигателя необходимо было провести тестовые расчеты ламинарной скорости волны горения в зависимости от коэффициента избытка топлива. Ламинарная скорость является уникальной, т.е. присущей только данному составу смеси для конкретных давления и температуры. В этом разделе приводится сравнение расчетной ламинарной скорости для пропано-воздушной смеси с измеренной в различных экспериментах скоростью. Стоит сказать, что скорости в разных экспериментах могут отличаться, и это зависит от метода организации эксперимента [303]. Скорость пламени определяют в трубах, в сферических бомбах, в мыльном пузыре, в бунзеновской горелке. Поэтому фронт пламени может иметь плоскую форму, сферическую или конусообразную форму. Например, в работе [304], предложена методология прямого экспериментального определения скоростей ламинарного пламени. Она включает использование конфигурации стагнационного потока и больших расстояний разности между соплом и плоскостью стагнации, которые позволяют создавать пламя бунзеновского типа при уменьшении скорости потока. Скорости потока измеряются с помощью лазерной доплеровской velocиметрии (введение микронных светоотражающих частиц). В работе [305] определяли скорость пламени от бунзеновской горелки с помощью измерений размеров пламени на теневых снимках или светящихся конусах пламени (горелка была между лампой и камерой). Современный метод измерения скорости фронта пламени с помощью наборов термопар к-типа диаметром 0.5 мм, который считается одним из передовых методов определения местоположения фронта пламени, использовался в исследовании [306]. 6 термопар располагались радиально в цилиндрической камере сгорания перпендикулярно потоку. Разработанная компьютерная система управления позволяла считывать скорость пламени в режиме онлайн.

В расчетах для определения ламинарной скорости пламени обычно берется скорость газа и скорость продуктов сгорания в положении фронта температуры (пламени), u_f и V_b , соответственно. Тогда можно рассчитать скорость изменения положения фронта температуры в лабораторной системе координат, как $V_f = V_b - u_f$. Для случаев постоянного давления, положение фронта задается как положение средней температуры между температурой газа перед фронтом и максимальной температурой в сгоревшей области T_b . По отношению к газу перед фронтом, ламинарная скорость горения V_L получается для квазистационарного распространения фронта с использованием плотности на фронте температуры и плотности газа перед фронтом ρ_f и ρ_u , где $V_L = \rho_f V_f / \rho_u$ [307]. Свойства газа перед фронтом берутся на большом расстоянии от фронта.

На рисунке 2.2.12,а представлено сравнение расчетной скорости для пропано-воздушной смеси с измеренными величинами в зависимости от коэффициента избытка топлива. Кинетическая схема включала 700 реакций между 103 компонентами. Моделировалось распространение плоской

волны горения при начальном давлении 1 бар и начальной температуре 300 К в 1D декартовой геометрии. Видно, что есть разумное согласие между нашими расчетами и экспериментами. На рисунке 2.2.12,б дано сравнение результатов расчета скорости ламинарного пламени с использованием двух кинетических схем: схема Gri_Mech 3.0 [309] и наша схема. Как видно, результаты очень близкие.

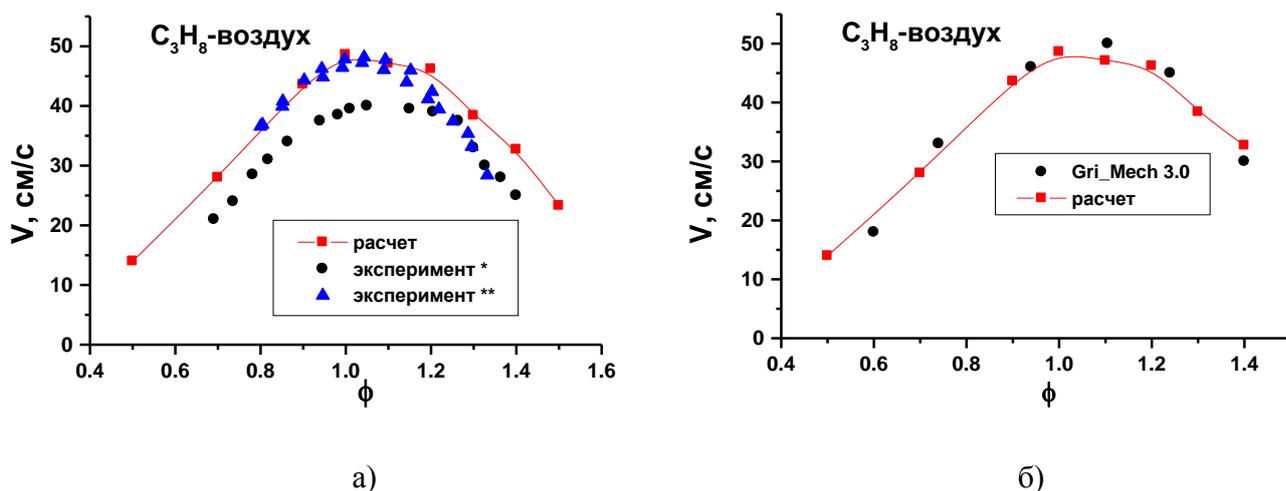


Рисунок 2.2.12 Зависимость скорости ламинарного пламени от коэффициента избытка топлива.

- а) сравнение наших расчетов [264] с экспериментальными данными: «*»- [304], «**» [305,308];
 б) сравнение наших расчетов с расчетами по кинетической схеме Gri_Mech 3.0 [309].

2.3 Эмиссия оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру сгорания газотурбинной установки

2.3.1 Особенности моделирования

Реакции с участием NO_x тоже включены в кинетическую схему. Помимо того, что они влияют на воспламенение, как показано и в наших работах [310,311], важным фактором является образование оксидов азота в реальной установке, в том числе в выхлопных газах компрессионного двигателя. Эта схема включает расширенный термический механизм образования NO Зельдовича, быстрый (prompt) механизм образования NO, механизм образования NO с участием закиси азота N_2O и радикалов NH , а также учитывает взаимодействие NO с различными углеводородами с образованием сложных органических нитратов, как представлено в нашей работе [114]. В задаче об эмиссии оксидов азота механизмы образования NO_x были дополнительно проверены.

В этом разделе приводятся результаты численного моделирования по влиянию параметров работы камеры сгорания оригинальной парогазовой установки (ПГУ) с инъекцией пара [312] для комбинированной выработки тепловой и электрической энергии на снижение эмиссии вредных выбросов оксидов азота, представленных в нашей работе [266]. Целью данных исследований было

определение влияния впрыска больших концентраций водяного пара ($G_w/G_{air} \approx 0.3 \div 0.45$ или $G_w/G_f \approx 6.2-10.75$) на процесс образования оксидов азота при высоких давлениях (~ 50 бар) в камере сгорания ГТУ (газотурбинная установка), описанной в работе [312]. Обычно отношение массы пара к массе топлива G_w/G_f не превышает 3, расчеты проводились для давления, порядка 1 бар [313-316].

Современные камеры сгорания ГТУ отличаются высокие значения удельного объемного тепловыделения, большие коэффициенты избытка окислителя (α), повышенное давление в камере сгорания и, как следствие, малое время пребывания в ней продуктов сгорания, порядка 0.01 сек. Главными параметрами, которые позволяют влиять на выбросы оксидов азота при сжигании природного газа, являются температура, которая зависит от α , и время пребывания в зоне горения.

Добавка водяного пара оказывает неоднозначное влияние на образование оксидов азота. В работах [314, 315, 317] было показано, что концентрация NO зависит от разбавителя (N_2 , H_2O , CO, CO_2 и др.), и что водяной пар играет не только роль «инертного» газа (как N_2), но и оказывает химическое воздействие на процесс горения. В богатых топливно-воздушных смесях водяной пар приводит к снижению образования «быстрых» оксидов азота (prompt NO) за счет убыли CH в реакциях с участием H_2O , и как следствие, концентрации N в реакции $CH+N_2 \rightarrow HCN+N$ [317]. С другой стороны, дополнительное образование гидроксила OH приводит к росту NO в реакции $OH+N \rightarrow NO+H$. Поэтому пар, с одной стороны, способствует увеличению концентрации NO, с другой – подавляет образование радикала N. Но в результате – оказывает положительный эффект на снижение эмиссии NO. В бедных смесях важную роль играет образование закиси азота N_2O в реакции $O+N_2+M \rightarrow N_2O+M$, приводящей к образованию двух молекул NO в реакции $O+N_2O \leftrightarrow NO+NO$. В экспериментах [313] было показано, что разбавление обедненной метано-воздушной смеси водяным паром приводит к снижению концентрации NO вдвое большому, чем при разбавлении азотом при одной и той же адиабатической температуре.

2.3.2 Описание численной модели

Кинетические расчеты в камере сгорания ГТУ проводились в предположении, что на вход камеры сгорания подается предварительно подготовленная, обедненная смесь метана с воздухом с добавлением водяного пара. Расчеты кинетики образования NO_x проводились в нуль-мерном приближении, без учета теплотерь через стенки камеры сгорания ГТУ и радиационных потерь с фронта пламени. В реальной камере сгорания ГТУ процесс воспламенения паро-топливно-воздушной смеси происходит практически мгновенно за счет внешнего источника воспламенения при попадании свежей смеси в высокотемпературную зону камеры сгорания. Давление в камере сгорания ГТУ принималось постоянным, равным 50 бар. Температура подаваемой смеси водяного пара, топлива (метан) и воздуха также выбиралась постоянной, равной $427^\circ C$.

Фактически, в рассматриваемой задаче решалась система обыкновенных дифференциальных уравнений для концентраций компонентов, правые части которых описывают изменение концентраций за счет химических реакций, совместно с уравнением состояния и уравнением сохранения энтальпии для компонентов [283, 318].

$$\frac{dM}{dt} = 0$$

$$\frac{d(Mc_i)}{dt} = V \cdot \dot{w}_i, i=1, N$$

где t - время, V - объем камеры сгорания, M – полная масса газа в камере, c_i - массовая доля i -того химического компонента, $M \cdot c_i$ – масса i -того компонента. Величина \dot{w}_i есть скорость образования i -того компонента в результате химических реакций, N – полное число компонентов.

$$\dot{w}_i = \sum_r (Q_{ir}^F - Q_{ir}^B)$$

где Q_{ir}^F и Q_{ir}^B - скорости образования и убыли i -того компонента в результате прямой и обратной реакций с участием i -того компонента, r – номер реакции.

$$P \cdot V = \frac{M}{\mu} R^0 T$$

где P – давление в системе, μ – молекулярный вес смеси, $R^0 = 8.31$ Дж/мол·К.

$$h = \sum_{j=1}^N c_j h_j(T)$$

$$h_j(T) = h_j^0(T^0) + \int_{T^0}^T c_{P,j}(T) dT$$

где h – энтальпия газа, $h_j(T)$ – энтальпия j -того компонента, $c_{P,j}(T)$ - теплоемкость при постоянном давлении, $h_j^0(T^0)$ – энтальпия образования j -того компонента при стандартных условиях, $T^0 = 298$ К, $c_{P,j}(T)$ является функцией, которая представляет собой аппроксимацию табличных значений полиномами степени не выше пятой.

2.3.3 Обсуждение результатов

Для решения задачи образования оксидов азота в ГТУ использовалась система из 667 элементарных реакций и 103 компонентов. На рисунке 2.3.1 представлена равновесная концентрация оксидов азота и адиабатическая температура горения метана с воздухом в зависимости от коэффициента избытка окислителя при давлении 50 бар. На приведенной зависимости $[\text{NO}(\alpha)]$ видно, что организация сжигания метана в зоне повышенных коэффициентов избытка окислителя ($\alpha > 1.2$) ведет к уменьшению равновесной концентрации, и, следовательно, к снижению реальной эмиссии NO в

продуктах сгорания. Уровень снижения эмиссии NO зависит от диапазона выбираемых значений α . Однако коэффициент избытка окислителя не может быть и слишком большим, так как такие режимы опасны возникновением неустойчивости горения, срыва пламени, высоким содержанием CO и несгоревших углеводородов.

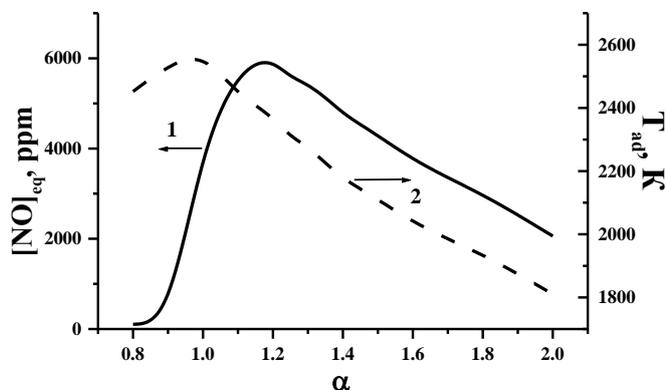


Рисунок 2.3.1 Зависимость равновесных значений концентрации $[\text{NO}]_{\text{eq}}$ и адиабатической температуры $T_{\text{ад}}$ сгорания метана в воздухе от коэффициента избытка окислителя α .
 $P=50$ бар, $T_0=700$ К.

На рисунке 2.3.2 приведены результаты расчета образования оксидов азота при сжигании метана с воздухом в бедной смеси ($\alpha=1.6$) без подачи пара и с начальной температурой подогрева метано-воздушной смеси $T_0=700$ К. Расчет показывает существенно неравновесный характер поведения NO даже на временах порядка 1 с. Несмотря на достаточно высокую адиабатическую температуру, равновесные значения NO достигаются на временах порядка нескольких секунд. Расчеты показывают, что чем больше коэффициент избытка окислителя (в области $\alpha>1$), тем более медленно NO достигает своих равновесных значений.

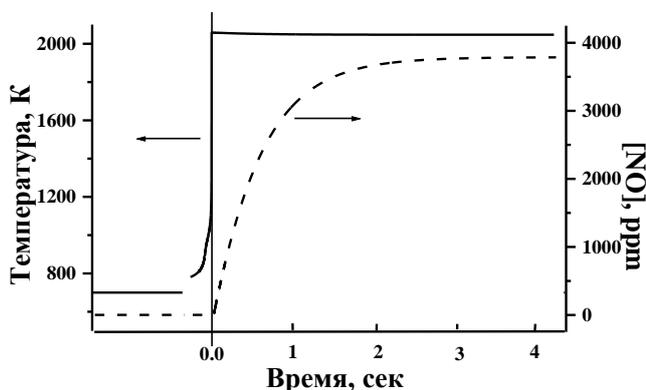


Рисунок 2.3.2 Зависимость температуры и концентрации NO от времени при сжигании метана с воздухом для адиабатических условий. $T_0=700$ К, $P=50$ бар, $\alpha=1.6$.

Ввод пара в камеру сгорания ГТУ приводит к снижению адиабатической температуры сгорания и, соответственно, к уменьшению равновесной концентрации NO. На рисунке 2.3.3 представлены значения адиабатической температуры сгорания метано-воздушной смеси в зависимости от соотношения расхода пара G_w и воздуха G_{air} для нескольких значений коэффициента избытка окислителя.

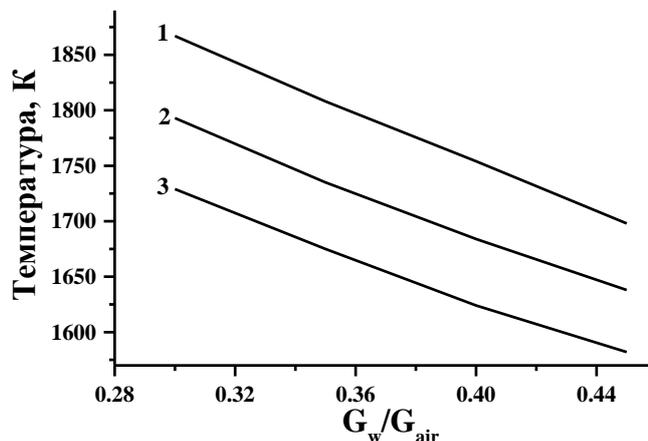


Рисунок 2.3.3 Зависимость адиабатической температуры сгорания смеси от соотношения расхода пара G_w и воздуха G_{air} . “1” – $\alpha=1.2$, “2” – $\alpha=1.3$, “3” – $\alpha=1.4$. $P=50$ бар.

На рисунках 2.3.4а-2.3.4г представлены результаты расчета изменения во времени концентрации NO при сжигании обедненной смеси метана с воздухом и различными количествами пара, подаваемого в зону горения. Из приведенных расчетов видно, что при соотношении расхода пара $G_w/G_{air} \geq 0.35$ концентрация NO в продуктах сгорания метана на временах пребывания в камере сгорания ГТУ порядка 0.07 сек и меньше не превышает 10 ppm. На временах менее 0.05 секунд возможно достижение эмиссии оксидов азота на уровне 1-2 ppm. Равновесные значения NO при добавлении пара изменяются значительно. Так, например, равновесные значения NO при адиабатическом сжигании для $\alpha=1.2$ и $P=50$ бар (см. рисунок 2.3.1) составляют 5870 ppm и достигается за время 0.025 сек. Подача пара в такую обедненную смесь в соотношении $G_w/G_{air}=0.45$ приводит к снижению равновесной концентрации NO до значения, равного 340 ppm. При этом кинетический расчет показывает, что для достижения этой равновесной концентрации NO уже необходимо около 10 мин.

Для оценки влияния величины G_w/G_{air} на возможные уровни эмиссии оксидов азота на рисунке 2.3.5а,б представлены расчетные значения концентраций NO в продуктах сгорания метана при различных временах пребывания и двух значениях коэффициента избытка окислителя. Результаты расчета показывают, что для $\alpha=1.2$ уровень значений NO на порядок больше, чем для $\alpha=1.4$, и практически отсутствует зависимость NO от времени пребывания в камере для $G_w/G_{air} \geq 0.4$.

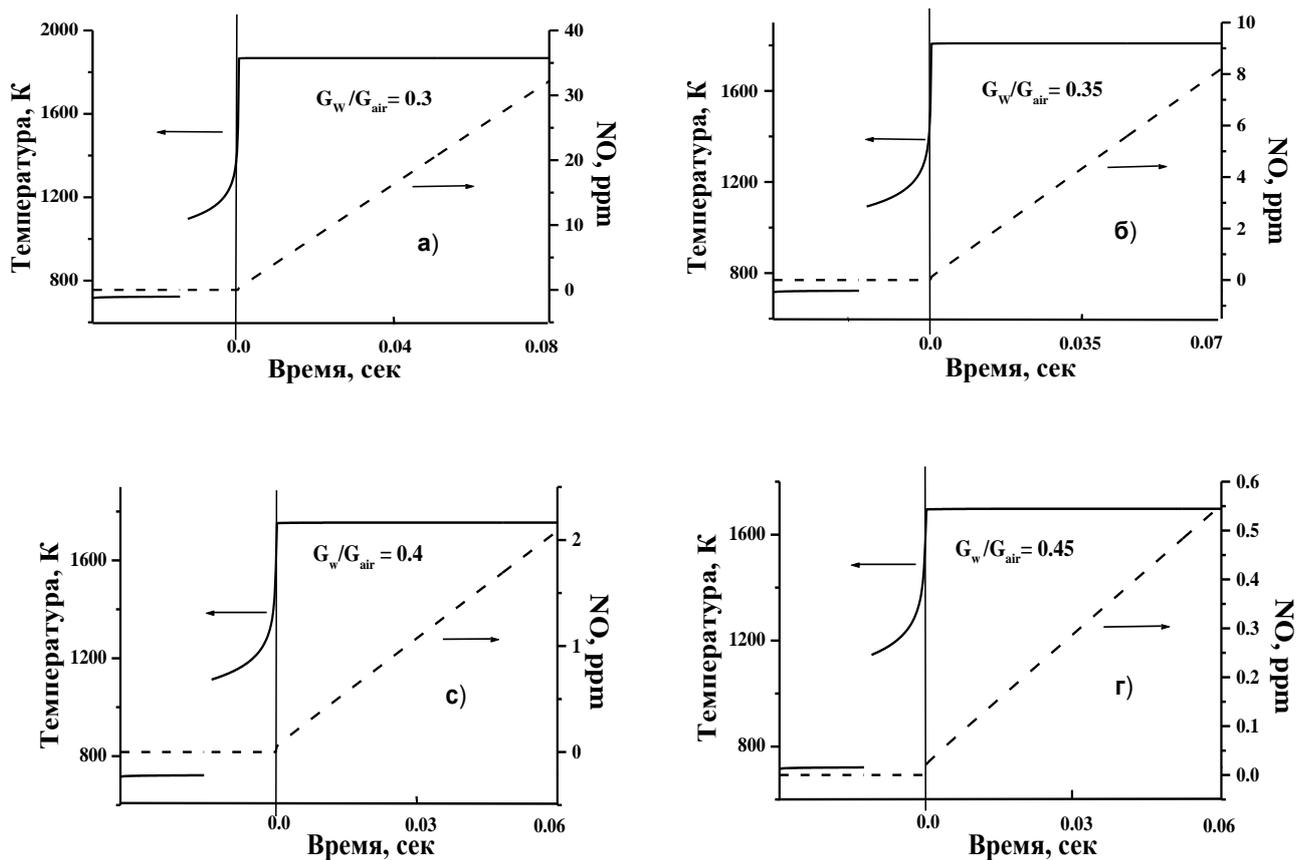


Рисунок 2.3.4а-г. Зависимость температуры и концентрации NO от времени при сжигании метана с воздухом для разных соотношений расхода пара G_w и воздуха G_{air} . $P=50$ бар, $T_0=700$ К, $\alpha=1.2$.

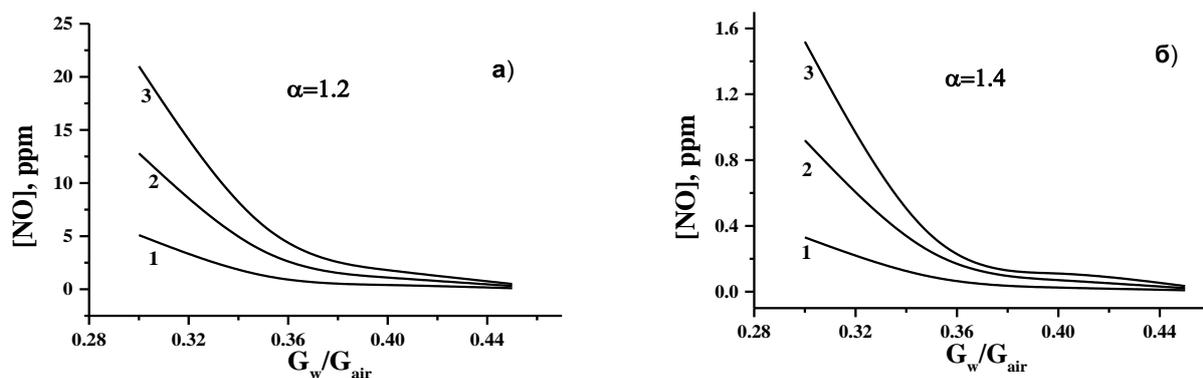


Рисунок 2.3.5а,б Зависимость концентрации NO от соотношения расхода пара G_w и воздуха G_{air} : а) $\alpha=1.2$, б) $\alpha=1.4$; для различных времен пребывания продуктов в камере сгорания. $P=50$ бар. “1” - $t=0.01$ с, “2” - $t=0.03$ с, “3” - $t=0.05$ с.

На рисунке 2.3.6 приведена зависимость расчетных значений NO от двух параметров - коэффициента избытка окислителя и соотношения расхода пара и воздуха для различных времен пребывания продуктов в камере сгорания ГТУ. Отчетливо прослеживается экспоненциальная

зависимость значений NO от расхода пара. Это связано с линейной зависимостью температуры продуктов сгорания от расхода пара (рисунок 2.3.3).

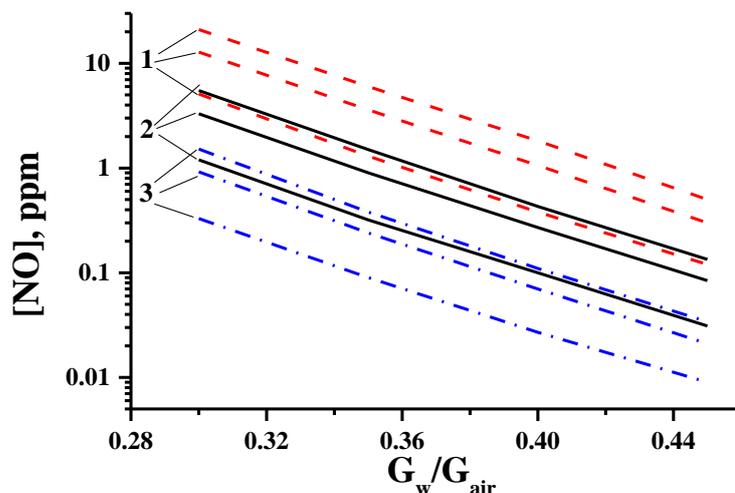


Рисунок 2.3.6 Зависимость NO от соотношения расходов пара G_w и воздуха G_{air} для разных α и различных времен пребывания продуктов в камере сгорания. $P=50$ бар. “1” - $\alpha=1.2$, “2” - $\alpha=1.3$, “3” - $\alpha=1.4$. Нижняя кривая в группе - $t=0.01$ с, средняя - $t=0.03$ с, верхняя - $t=0.05$ с.

Представленные зависимости расчетных концентраций NO от G_w/G_{air} и α говорят о том, что на этих временах пребывания продуктов в камере сгорания происходит только образование NO, а обратные реакции убыли NO практически не играют роли. Результаты расчетов, приведенные на рисунках 2.3.3 и 2.3.6, позволяют за счет выбора значений параметров (α , G_w), и времени пребывания продуктов сгорания в камере ГТУ, получить оптимальные значения температуры сгорания смеси и уровня эмиссии оксидов азота.

2.3.4 Кинетический анализ образования оксидов азота

Тепловой эффект при сжигании метана зависит от количества реагирующих молей окислителя и горючего. При уменьшении доли реагирующих молей в обедненных смесях происходит снижение адиабатической температуры сгорания. Подача водяного пара в обедненную смесь окислителя и горючего приводит к заполнению горючей смеси "инертном", на нагрев которого расходуется часть тепловой энергии, выделяемой в химических реакциях горения. При этом происходит снижение адиабатической температуры и, как следствие, снижение равновесных концентраций оксидов азота.

В данной работе моделируется процесс образования NO в зоне достижения максимальной температуры горения, которая остается постоянной по длине камеры сгорания. Реакции, включенные в кинетическую схему, но описывающие воспламенение горючей смеси, в данной работе не анализировались. Оценка роли тех или иных процессов (рейтинг реакций) в кинетике

образования и гибели различных компонентов проводилась так, как описано в наших работах [91,111] и разделе 3.1.

При сжигании газообразного органического топлива происходит образование термических (механизм Зельдовича), «быстрых» оксидов азота (prompt NO) и из закиси азота N₂O. Соотношение между различными источниками оксидов азота в выбросах NO_x зависит от способа организации горения и режимных условий. При сжигании природного газа в богатых смесях и при не очень высоких температурах (~1800 К) основной вклад в эмиссию оксидов азота могут давать «быстрые» оксиды азота. При значительном повышении температуры (T=2000-2500 К) и сжигании стехиометрических и бедных смесей определяющий вклад в эмиссию оксидов азота начинают давать термические оксиды азота и оксиды, образованные с участием N₂O. Например, при традиционном способе сжигания природного газа в топках котлов основной вклад вносят термические оксиды азота. Это объясняется в первую очередь высокими температурами газового факела. Для моделируемых режимов работы камеры сгорания ГТУ с впрыском большого количества пара соотношение между разными источниками оксидов азота может измениться.

Проведенный анализ роли вклада различных химических реакций по методике [111], позволил выделить основные реакции в кинетике конверсии оксидов азота (NO и NO₂) при сжигании стехиометрических и обедненных смесей метана с воздухом:



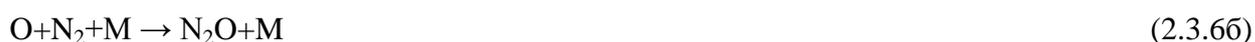
На начальной стадии образование оксидов азота происходит в реакциях (2.3.1a)-(2.3.4a), хотя концентрация атома N очень мала и составляет $\sim 10^{-10}$ - 10^{-9} мольных долей ($\alpha \leq 1.6$). В реакции (2.3.1a) атом N нарабатывается на протяжении всего времени пребывания продуктов сгорания в камере ГТУ. Реакции (2.3.5a)-(2.3.7a) тоже участвуют в процессе образования начальной концентрации NO. При высоких температурах для реакции (2.3.9a) обратной реакцией является реакция (2.3.2a), приводящая к образованию атомарного азота. При этих температурах NO₂

практически не образуется, а только участвует в цикле конверсии в NO (реакции (2.3.10a), (2.3.11a), (2.3.8a), (2.3.9a)) через образование и разложение азотистой кислоты. Концентрация кислот составляет сотые доли ppm ($\sim 10^{-8}$). Однако при $T < 1500$ К начинается обратная конверсия NO в NO₂, азотную и азотистую кислоты.

В кинетике процессов с участием атомарного азота важную роль играют реакции, инициирующие образование prompt NO: (2.3.1б) и (2.3.3a).



В случае больших концентраций паров воды (0.3–0.42 объемных мольных долей) и бедных смесей, в реакции (2.3.1б) нарабатывается на порядок меньше атомов N, чем в реакции (2.3.1a). Определяющими реакциями при образовании компонентов NH и N₂O, участвующих в образовании NO являются реакции:



Вклад реакций (2.3.1б)–(2.3.6б) при значительных концентрациях пара не очень большой. Но они могут играть заметную роль, когда количество пара снижается. Кроме того, вклад реакций (2.3.1б), (2.3.2б) растет для богатых смесей, а для бедных смесей увеличивается вклад реакций (2.3.5б), (2.3.6б). Поэтому для рассматриваемых в данной статье условий ГТУ вклад N₂O в образование NO выше на порядок, чем по механизму prompt NO. Тем более, что радикал CH нарабатывается только в момент воспламенения и быстро убывает, а в реакции с H₂O (CH+H₂O→CH₂OH) равновесие заметно сдвигается в сторону образования продуктов по принципу Ле-Шателье, приводя к еще большему уменьшению CH.

При подаче в зону горения большого количества водяного пара основными реакциями с участием радикала OH, согласно проведенному анализу, являются реакции:



По результатам детального анализа можно выстроить степень важности реакций в наработке NO_x следующим образом: расширенный термический механизм Зельдовича (2.3.1a)-

(2.3.3a), за ним следует образование NO через N_2O - (2.3.6б), (2.3.4a), (2.3.5б), затем - с участием радикалов NH - (2.3.6a), (2.3.7a), (2.3.4б), (2.3.5a), потом - prompt NO (2.3.1б), (2.3.3a). NO_2 быстро переходит в NO в цикле через конверсию азотистой кислоты (2.3.10a), (2.3.11a), (2.3.8a), (2.3.9a). И хотя при высоких давлениях вклад реакций с участием третьего тела растет (реакции (2.3.9a), (2.3.10a), (2.3.6б)), равновесные значения оксидов азота, согласно работам [313,314] и некоторым другим, почти не зависят от давления до температур ~ 2600 К, а в основном зависят от температуры. Константы скоростей указанных выше реакций взяты, в основном, из обзора [275] и базы данных [279]. Другие источники скоростей реакций, отобранных для данной задачи, приведены в различных статьях, в том числе в нашей работе [114], некоторые источники приведены в разделе 2.1.

С точки зрения кинетических процессов интересно сравнение динамики изменения концентраций NO в смеси с паром и без пара при условии близких температур в камере сгорания. Такие условия возможны при разных α . Например, при сжигании метано-воздушной смеси с $\alpha=1.2$ и паром, в количестве $G_w/G_{air}=0.35$, адиабатическая температура сгорания составляет ~ 1800 К (рисунок 2.3.3). Этой же адиабатической температуре соответствует температура сгорания метано-воздушной смеси с $\alpha=2$ (рисунок 2.3.1). В момент достижения максимальной температуры в продуктах сгорания с паром и без, концентрации оксидов азота составляют $[NO]_{w+air}=0.1$ ppm и $[NO]_{air}=0.3$ ppm, соответственно. Но уже через 0.03 сек концентрации оксидов азота в продуктах сгорания с паром и без пара достигают значений $[NO]_{w+air}=3.6$ ppm и $[NO]_{air}=2.6$ ppm соответственно. Это связано с более резким нарастанием концентрации NO в присутствии пара, хотя равновесные значения концентраций NO отличаются для этих смесей очень значительно. Соответственно, равновесная концентрация для смеси с паром составляет $[NO]_{w+air}^{eq}=560$ ppm, а без пара - $[NO]_{air}^{eq}=2060$ ppm. Снижение равновесной концентрации NO в продуктах сгорания при впрыске пара связано, прежде всего, с уменьшением концентрации молекулярного азота. А более быстрое нарастание NO в камере сгорания объясняется большим количеством радикалов OH и наработкой NO в реакции (2.3.3a). Реакции, которые определяют образование и убыль NO в случае бедной смеси без пара, те же самые, что и с паром. Меняется только относительная значимость (рейтинг) этих реакций с течением времени и суммарная наработка за конкретное время. Однако, с точки зрения энергетики вариант с $\alpha=2$ значительно менее выгоден, чем с $\alpha=1.2$ (срыв пламени, пульсации, снижение мощности установки и т.д.).

2.3.5 Сравнение с экспериментом

Были выполнены расчеты образования NO применительно к условиям экспериментов, детально описанных в работе [319]. В эксперименте [319] исследовалось образование оксидов азота в камере сгорания теплофикационной парогазовой установки при атмосферном давлении.

Суммарный расход воздуха, пара и природного газа составлял приблизительно 300 кг/ч. С помощью 2-х термопар определялась температура вблизи факела и на расстоянии ~20 см от выхода из жаровой трубы камеры. Температура, которую фиксировала термопара на выходе, отличалась от температуры вблизи горелки приблизительно на 100°, и изменялась, в зависимости от состава, в диапазоне 1247-1388 К. Концентрация NO_x фиксировалась вблизи выхода из камеры газоанализатором КМ 900. Поскольку концы термопар были «оголены», измеренная температура отличалась от истинной. Потери энергии на излучение с фронта пламени, в результате конвективного теплообмена, в том числе со стенкой жаровой трубы, снижают адиабатическую температуру T_{ad} [320]. Точная величина теплотерь в рассматриваемом эксперименте неизвестна. Поэтому расчеты состава продуктов сгорания проводились для двух температур: $0.95T_{ad}$ и $0.9T_{ad}$. Исходя из объема камеры сгорания, равного $5.9 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$, и расхода газа, было определено время нахождения в жаровой трубе камеры: $t=0.3$ сек. Начальная температура подогрева бралась $T_0=700$ К. Поскольку температура, измеренная первой термопарой вблизи зоны горения, заметно отличалась от температуры сгорания, то расчеты проводились в предположении, что продукты сгорания находятся в горячей зоне с температурой $T_c=0.95T_{ad}$ или $0.9T_{ad}$ в течение времени $t_1=0.05$ с. Далее они поступают в более холодную зону, с температурой, равной средней температуре от двух термопар. В этой более холодной зоне продукты сгорания находятся в течение времени $t_2=0.25$ сек. Результаты расчетов и экспериментальные значения NO_x представлены в таблице 2.1. Видно, что при близких значениях α при добавлении пара концентрация NO заметно снижается.

Таблица 2.1 Сравнение экспериментальных [319] и расчетных значений NO_x для различного начального состава воздушно-топливной смеси (коэффициента избытка окислителя α и концентрации водяных паров). T_c – температура сгорания, равная $0.95T_{ad}$ (верхнее значение) и $0.9T_{ad}$ (нижнее значение). $P=1$ бар. Пояснения даны в тексте.

α , H ₂ O	T_c , К	NO _x , ppm расчет	NO _x ppm эксперимент
1.47	2010	97	42
	1900	46	
1.58, 11% H ₂ O	1835	17	7
	1740	14	
1.76	1845	22	30
	1740	18	
1.75, 3.5% H ₂ O	1815	18	20
	1720	15	

Как показали расчеты, в горячей зоне за время t_1 нарабатывается NO, концентрация которого намного меньше равновесной. Концентрация NO₂ в этой зоне меньше 0.5 ppm. Попадая

в более холодную зону с $T=1300-1430$ К, за время t_2 происходит частичная конверсия NO в NO₂ и в кислоты HNO₂ и HNO₃. Суммарная концентрация $[NO_x]=[NO]+[NO_2]$ почти не меняется. Поскольку величина теплопотерь и время нахождения в горячей зоне неизвестны, то в целом можно сказать, что расчетные значения NO_x находятся в соответствии с экспериментальными значениями в рамках сделанных допущений и предположений относительно температуры и времени, и правильно отражают зависимость $[NO_x]$ от состава смеси.

Таким образом, ввод пара в обедненную метано-воздушную смесь приводит к уменьшению адиабатической температуры, и значительному снижению эмиссии NO в камере сгорания газотурбинной установки (ГТУ). Так как исходный уровень температуры продуктов сгорания в камере сгорания практически задается характеристиками ГТУ, то, как показывают выполненные расчеты, путем варьирования коэффициента избытка окислителя и количества впрыскиваемого водяного пара можно получить необходимую температуру в камере сгорания и минимизировать эмиссию NO. Температура продуктов сгорания, коэффициент избытка окислителя и время пребывания в наибольшей степени влияют на уровень эмиссии оксидов азота в ГТУ. Если времена пребывания продуктов сгорания в камере сгорания меньше 0.05 сек, расчетный уровень эмиссии NO не превышает нескольких единиц ppm. Подаваемый в камеру сгорания пар играет роль не только балластирующего компонента, снижающего адиабатическую температуру и уменьшающего долю реагирующих молей окислителя и горючего, но и существенно меняет рейтинг ведущих реакций, приводящих к образованию NO_x.

Основным механизмом образования NO_x является расширенный термический механизм Зельдовича (реакции (2.3.1a)–(2.3.3a)). Расчеты показали, что вклад N₂O в образование NO на порядок больше, чем по механизму prompt NO. При высоких температурах NO₂ практически не образуется, а только участвует в цикле конверсии в NO в реакциях (2.3.10a), (2.3.11a), (2.3.8a), (2.3.9a) с участием азотистой кислоты.

Выполненные расчеты подтверждают результаты испытаний предложенной модели камеры сгорания [312,319]. Они позволяют сделать вывод о том, что при подаче водяного пара в камеру сгорания ГТУ, теплофикационная парогазовая установка может обеспечить эмиссию NO_x из камеры сгорания на уровне, не превышающем нескольких единиц ppm, что сравнимо и даже ниже уровня выбросов NO_x для лучших мировых образцов газотурбинных установок.

2.4 Механизм хеми-ионизации при воспламенении метано-кислородной смеси, инициированной лазерной искрой

В данном разделе демонстрируются возможности кинетической схемы адекватно описывать хеми-ионизацию и кинетику заряженных частиц в углеводородных смесях с участием

нейтральных частиц. Результаты экспериментов и моделирования опубликованы, в основном, в наших работах [221,267].

2.4.1 Описание эксперимента

Исследование такого явления, как хеми-ионизация, в условиях, характерных для воспламенения, инициируемого мощным лазерным излучением, составляло основную задачу при постановке работы [221]. В эксперименте в качестве инициатора воспламенения использовался HF-лазер аналогично тому, как это осуществлялось ранее в работе [321]. Экспериментальные результаты, полученные в ИОФАН, сопоставлялись с численным расчетом с использованием кинетической модели горения для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2$ с вводом в систему реакций, описывающих процессы хеми-ионизации. Присутствие плазмы в пламенах – факт давно известный, отражённый во многих исследованиях [322]. Было показано, что величина максимальной проводимости пламени на несколько порядков превышает значения, рассчитанные в предположении о равновесном характере ионизации. Причиной сверхравновесной ионизации являются реакции ассоциативной ионизации, поэтому само явление получило название – хеми-ионизация.

Особенностью экспериментов было то, что для измерения электронной концентрации в зоне волны горения был использован метод микроволновой интерферометрии на двух длинах волн $\lambda=8$ и 2 мм. Обычно измерения проводятся на одной длине волны. Используемый метод позволил одновременно получить концентрацию электронов за фронтом n_e и перед фронтом волны горения и частоту столкновения электронов с нейтральными молекулами ν_{en} . Полученные экспериментальные значения $n_e=(2-6)\cdot 10^{12}$ см⁻³ и $\nu_{en}\sim 10^{12}$ с⁻¹ сравнивались с расчетными величинами. Такой метод важен для диагностики различных параметров горения, например, частота столкновений ν зависит от состава газа и по ней можно определить стадию окисления, закончилось горение или нет. Другая особенность экспериментов – окислителем является кислород, а не воздух, поэтому максимальная температура и степень ионизации значительно выше, чем в топливно-воздушной смеси.

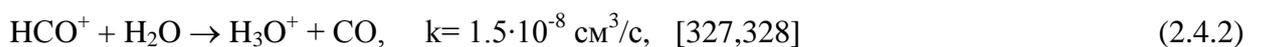
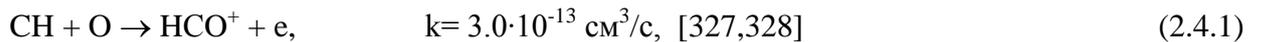
Эксперименты проводились в закрытой цилиндрической кварцевой трубке 5-ти сантиметрового диаметра и длиной 30 см. Трубка заполнялась стехиометрической газовой смесью $\text{CH}_4:\text{O}_2$ при давлениях $135 \leq p \leq 225$ Торр. Через торцевое кварцевое окно в камеру вводилось излучение мощного химического (HF) лазера [323] на длине волны 2.7–3 мкм, с длительностью импульса 160 нс и энергией в импульсе 2–3 Дж. Лазерное излучение фокусировалось в камере на оси на расстоянии 3 см от окна. Ввод лазерного излучения в камеру сопровождался пробоем газа в фокальной плоскости и формированием локализованной лазерной искры. Лазерная искра инициировала воспламенение метано-кислородной смеси. Микроволновой диагностический пучок

просвечивал камеру в направлении, ортогональном оси, на расстоянии 11–15 см от окна. Для специфических экспериментальных условий была разработана и использована двухчастотная схема, основанной на измерении коэффициента поглощения микроволновых пучков на двух частотах [221]. Методика двухчастотной микроволновой диагностики определения n_e и v_{en} известна из литературы, см., например, [325, 326]. В работе [221] она впервые использована для измерений концентрации электронов и частоты электрон-нейтральных столкновений в сложных условиях нестационарного процесса горения.

В эксперименте наблюдалось наличие трёх характерных стадий процесса: первая – начальная – фаза кратковременного свечения инициирующей воспламенение лазерной искры ($\Delta t_1 \leq 10$ мкс), возбуждаемой в фокусе лазерного пучка; вторая фаза – относительно длительный период ($\Delta t_2 \leq 1$ мс), предшествующий воспламенению газовой смеси в реакторе, смесь имела характерный голубой цвет (волна неполного сгорания); третья – завершающая стадия воспламенения горючей смеси, характеризуемая яркой вспышкой свечения желтого цвета с длительностью $\Delta t_3 \approx 5$ –10 мс. Волна слабого свечения является волной химических реакций окисления. В ней газовая смесь за фронтом не достигает состояния воспламенения. Согласно измерениям [326] температура в волне $T \leq 2000$ К. Для $P=135$ и $P=180$ Торр, значения частот столкновений электрон-нейтрал составляли $v_{en1} = (7.62 \pm 2.15) \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ и $v_{en2} = (1.31 \pm 0.08) \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, концентрация электронов $n_{e1} = (1.05-0.42) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и $n_{e2} = (0.1-5.8) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, соответственно. За время распространения 9-11.5 мс плотность электронов n_e изменялось немонотонно.

2.4.2 Механизм хеми-ионизации и эволюция электронной плотности

Расчеты проводились для условий, соответствующих условиям экспериментов [221]: смесь, состоящая из 33%CH₄+67%O₂, находилась в трубке при давлении 180 Торр. Чтобы описать хеми-ионизацию и кинетику заряженных частиц в углеводородных смесях к системе реакций с участием нейтральных частиц были добавлены реакции, включающие следующие компоненты: электроны, HCO⁺, H₃O⁺, O₂⁻, O₄⁻, CO₃⁻. Основными процессами, которые приводят к образованию и гибели заряженных частиц являются реакции:



Для реакции ассоциативной ионизации (2.4.1) требуется небольшая энергия $\Delta E = -(0.13-0.26)$ эВ, которая реализуется при воспламенении смеси. Результаты расчетов приведены на рисунках 2.4.1-2.4.3. В волне неполного сгорания измеренная температура была ~ 1500 К [326]. Расчеты

выполнялись для диапазона начальных температур $T_0=800-1500$ К. Например, для $T_0=1500$ К максимальная концентрация электронов в момент воспламенения достигает $1.5 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$ (рисунок 2.4.1), но за 20 мкс быстро падает до $4 \cdot 10^{11}$ см $^{-3}$. В то же время температура достигает равновесного значения на уровне ~ 3000 К. Расчетное значение максимальной плотности электронов примерно в 2 раза превышает измеренное значение n_e , равное $(2-6) \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$ (см. выше). Время индукции для $T_0 = 1500$ К равнялось 1.257 мс (рисунок 2.4.1), что качественно согласуется с экспериментом. С уменьшением T_0 до 1000 К время индукции падало до 753 мс.

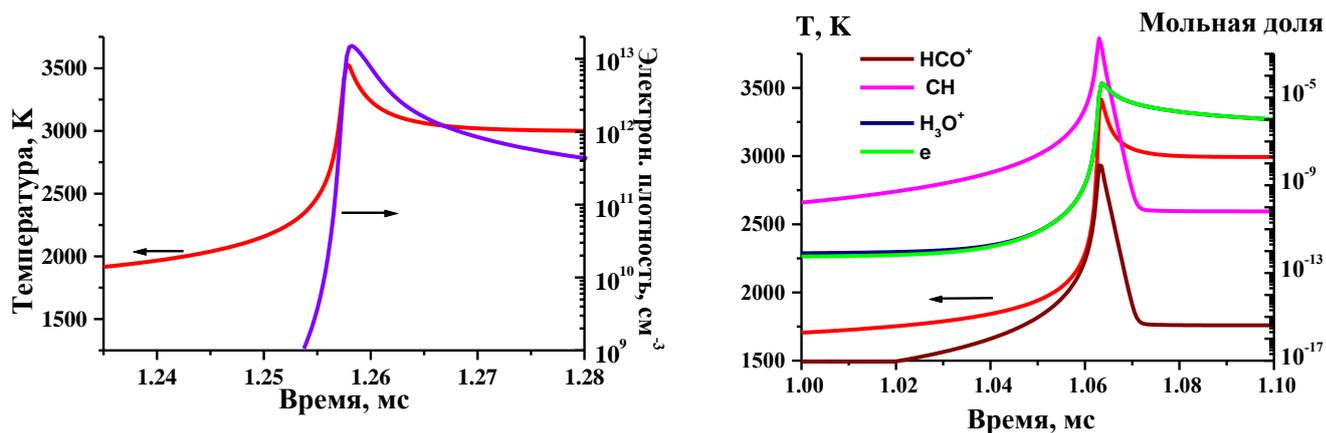


Рисунок 2.4.1 Концентрация электронов, ионов и температура в зависимости от времени при самовоспламенении смеси 33%CH $_4$ + 67%O $_2$. $P_0 = 180$ Торр, $T_0 = 1500$ К.

Причина отличия расчетных и экспериментальных значений максимальной концентрации электронов n_e^{\max} заключается в следующем. В эксперименте измеряется концентрация электронов, средняя по сечению пучка диагностического СВЧ излучения. В измерениях СВЧ пучок фокусировался в пятно с характерным размером порядка длины волны излучения. При скорости около $4 \cdot 10^4$ см/с [223] волна горения проходит расстояние $\lambda \sim 8$ мм за характерное время $\tau = 20$ мкс. С учетом усреднения, сделанного по формуле

$$\langle n_e(t) \rangle = \frac{1}{\Delta t} \int_{t-\Delta t/2}^{t+\Delta t/2} n_e(t') dt'$$

расчетное значение n_e^{\max} согласуется с данными измерений $(2-6) \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$, где $\Delta t = 20$ мкс. Результаты этой процедуры представлены на рисунке 2.4.2. Как видно, имеют место максимумы средней электронной плотности $\langle n_e \rangle_{\max} = 2.8 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$ ($t = 1.267$ мс) и мольной доли $\langle x_{ne} \rangle_{\max} = 1.86 \cdot 10^{-6}$. Небольшой максимум на кривой усреднения (кривая 2) объясняется тем, что наибольшее количество точек с наибольшим значением электронной плотности попадает в этот интервал времени. С учетом усреднения электронной плотности по сечению СВЧ-пучка (сфокусированное

пятно) расчетное значение n_e^{\max} хорошо согласуется с данными измерений и лежит в интервале значений абсолютной электронной плотности $(2-6) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

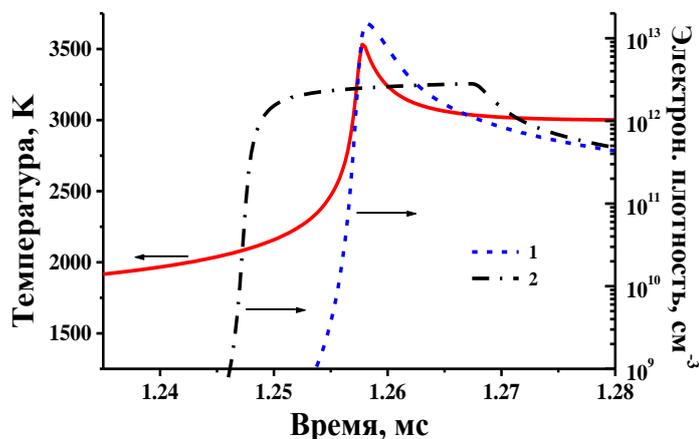


Рисунок 2.4.2 Зависимость температуры и концентрации электронов для условий самовоспламенения смеси 33%CH₄ + 67%O₂. $T_0=1500 \text{ К}$, $P_0=180 \text{ Торр}$. «1» - без усреднения, «2» - с усреднением по диагностическому лучу за $\Delta t=20 \text{ мкс}$.

Данные о температуре газа на начальной стадии горения были взяты из экспериментов [326], где температура газа в условиях, близких к изобарическим, определялась с помощью голографического интерферометра. На поздней стадии процесса (на стадии развитого пламени) значение температуры газа было взято из экспериментов [330], где оно было определено по оптическому спектру, испускаемого из области пламени.

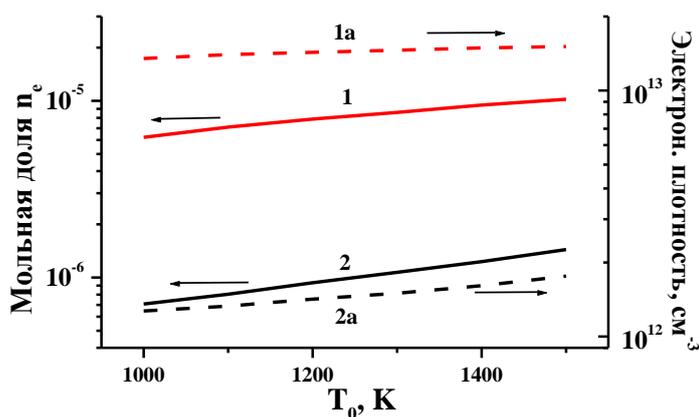


Рисунок 2.4.3 Абсолютная и относительная концентрация электронов в максимуме в зависимости от начальной температуры смеси для метано-кислородной (1) и метано-воздушной (2) стехиометрических смесей. $P_0 = 180 \text{ Торр}$.

В зависимости от состава смеси (метан-кислород или метан-воздух) изменяются максимальные значения концентрации электронов, а также значения концентрации электронов при достижении температурой равновесного значения. С уменьшением начальной температуры

уменьшается и максимальная температура: при $T_0=800-1500$ К – $T_{\max}=3190-3530$ К. Однако давление в максимуме выше, поэтому абсолютная концентрация меняется слабо (рисунок 2.4.3). С уменьшением начального давления концентрация электронов растет. На рисунке 2.4.3 приведены относительные и абсолютные значения концентрации электронов для смесей $33\%CH_4 + 67\%O_2$ и $9.5\%CH_4+19\%O_2+71.5\%N_2$ в зависимости от начальной температуры смеси.

Концентрация электронов в метано-воздушной смеси в максимуме меньше, чем в метано-кислородной смеси почти на порядок и спадает более резко с уменьшением начальной температуры: $n_e=1.4\cdot 10^{12}$ см⁻³ и $n_e=1.5\cdot 10^{13}$ см⁻³ при $T_0=1500$ К, и $n_e=9.7\cdot 10^{11}$ см⁻³ и $n_e=1.35\cdot 10^{13}$ см⁻³ при $T_0=1000$ К. Относительные величины тоже заметно отличаются: $n_e/N=1.0\cdot 10^{-6}$ и $n_e/N=1.0\cdot 10^{-5}$ при $T_0=1500$ К и $n_e/N=4.8\cdot 10^{-7}$ и $n_e/N=6.2\cdot 10^{-6}$ при $T_0=1000$ К. Это связано с тем что с ростом начальной температуры увеличивается и максимальное значение температуры T_{\max} , растет и скорость процесса хеми-ионизации тоже. Аналогичные результаты получены в работе [331]. Уменьшение электронной плотности, когда температура стремится к равновесному значению, происходит в несколько раз быстрее в случае смеси CH_4-O_2 из-за другой температурной динамики (см. рисунок 2.4.2). Это отличие для метано-воздушной смеси (наличие азота) наблюдается в момент времени максимального значения n_e/N и в поведении температуры во время релаксации и показано на рисунке 2.4.4.

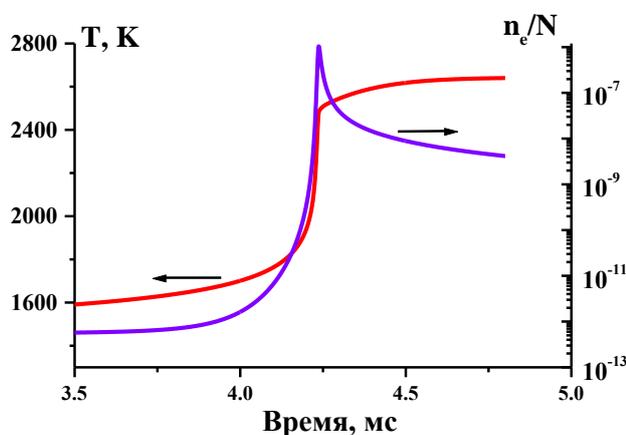


Рисунок 2.4.4 Относительная концентрация электронов и температура в зависимости от времени при самовоспламенении смеси $9.5\%CH_4+19\%O_2+71.5\%N_2$. $P_0=180$ Торр, $T_0=1500$ К.

Как уже отмечалось, увеличение поглощения микроволнового излучения может быть связано не только с ростом концентрации электронов, но и с ростом частоты электрон-нейтральных столкновений ν_{en} . Как показывают результаты расчетов, со временем происходят значительные изменения состава горючей смеси, что может существенно сказываться на величине ν_{en} . В продуктах сгорания для этой смеси содержится 30% воды, у которой большие значения транспортного сечения рассеяния электронов в области энергии электронов 0.1-0.3 эВ, которые

характерны для электронов, получающихся в результате реакций хеми-ионизации (2.4.1). В работе [221] в качестве примера приведены результаты расчетов приведенной частоты столкновения электронов ν_{en}/N в зависимости от средней энергии электронов в стехиометрической смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2$ и смеси, в которую входили промежуточные продукты и продукты сгорания. Функция распределения электронов по энергиям предполагалась максвелловской, степень ионизации – не более 10^{-6} . Расчеты проводились с использованием набора сечений, приведенного в [332]. Приведенная частота столкновений для продуктов сгорания была приблизительно в 20 раз больше, чем для исходной смеси, а частота столкновений составляла $\nu_{en}=1.2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, что согласуется с результатами измерений. Основываясь на результатах измерений с помощью зонда Ленгмюра в плазме метано-кислородных пламен [332,333], мы в наших расчетах предполагали, что функция распределения близка к максвелловской с $T_e < 0.5 \text{ эВ}$. Следует отметить, однако, что проблема измерения ФРЭЭ в химически ионизированной среде еще не решена экспериментально. Известно, что наличие электрического поля может привести к явному отклонению формы ФРЭЭ от максвелловской. Однако в экспериментах [221] мощность диагностического излучения СВЧ была очень низкой; по этой причине влияние этого излучения на ФРЭЭ было незначительным.

2.4.3 Источники возникновения голубого свечения при воспламенении метан-кислородной смеси

Как следует из фотографий, представленных в [221], за фронтом волны неполного сгорания наблюдается голубое свечение. Аналогичное по цвету свечение наблюдалось также в работе [222], где для воспламенения пропано-воздушной смеси использовался импульсно-периодический наносекундный сильноточный разряд. Появление голубого свечения, наблюдаемого перед воспламенением смеси, может быть связано с излучением возбужденных молекул формальдегида (CH_2O^*), формила (HCO^*) и рекомбинационным излучением в реакции $\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}_2 + h\nu$. Эти три процесса дают излучение в сине-голубой области спектра с $\lambda=250\text{-}470 \text{ нм}$ [224,335].

Свечение возбужденных молекул формальдегида определяется электронным переходом $\text{CH}_2\text{O}(\tilde{A}^1A_2) \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(\tilde{X}^1A_1)$ с излучением в диапазоне длин волн $\lambda=304\text{-}330 \text{ нм}$ [336]. Высокая эффективность этого источника УФ излучения связана с относительно низкой энергией возбуждения излучающего состояния формальдегида (энергия возбуждения $\text{CH}_2\text{O}(\tilde{A}^1A_2)$ составляет 4.07 эВ [336]), поэтому это состояние может активно заселяться в экзотермических реакциях. Данный электронный переход является разрешенным с достаточно высокой вероятностью радиационного тушения состояния $\text{CH}_2\text{O}(\tilde{A}^1A_2)$ по сравнению со столкновительным. Аналогичная ситуация имеет место и для радикала формила HCO . В пламенах излучение HCO^* на длинах волн 230-410 нм связано с переходом $\text{HCO}(B^2A') \rightarrow \text{HCO}(\tilde{X}^2A')$,

$\text{HCO}(\tilde{X}^2A')$ – основное состояние, энергия возбуждения $\text{HCO}(B^2A')$ – 3-4.8 эВ [337,338]. Радиационное время жизни излучающего состояния $\text{HCO}(B^2A')$ зависит от номера колебательного уровня и составляет 20–80 нс.

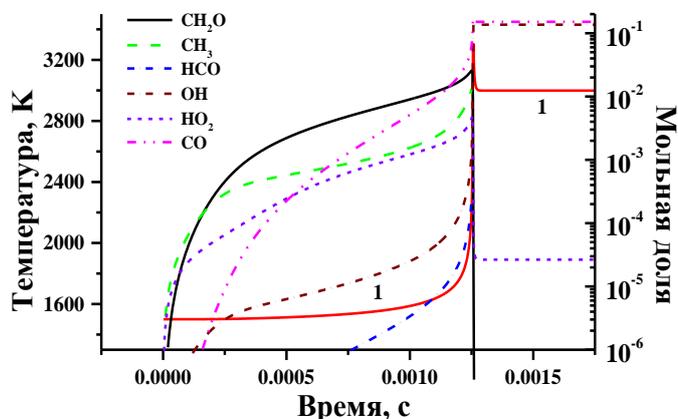


Рисунок 2.4.5 Динамика температуры и концентраций некоторых компонентов в смеси 33% CH_4 + 67% O_2 . $P_0 = 180$ Торр, $T_0 = 1500$ К. «1» - динамика температуры.

Интенсивность рекомбинационного излучения в реакции $\text{O} + \text{CO}$ пропорциональна произведению $[\text{O}] \cdot [\text{CO}]$; однако концентрация атома O в 5 раз меньше концентрации радикала OH в течение почти всего времени задержки воспламенения (см. рисунок 2.4.5). Эволюция CO далее обсуждается более подробно.

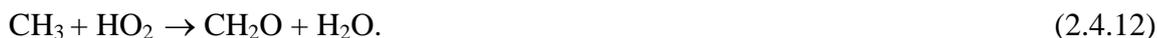
Согласно исследованиям, описанным в [224,226], в рассматриваемом диапазоне температур ~ 1000 - 1500 К, соответствующем высокотемпературному окислению, в смесях $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ и $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ (промежуточный состав, см. рисунок 2.4.5) появление голубого свечения связано, в основном, с хемилюминесцентным излучением возбужденных радикалов формула HCO^* . На важную роль такого источника излучения в рассматриваемых условиях указывает динамика состава смеси перед воспламенением (рисунок 2.4.5), а также анализ реакций, которые могут привести к появлению этих возбужденных молекул, и которые более подробно обсуждаются далее.

Высокотемпературное воспламенение метана ($T \geq 770$ К) является двустадийным: на первой стадии процесс окисления приводит к образованию CO и H_2 , которые сгорают на второй стадии, сопровождающейся активным тепловыделением. Поскольку начальная температура смеси в волне неполного сгорания достаточно высокая, метан быстро разлагается в реакции (2.4.5) и на протяжении почти всего времени индукции мольная доля метильных радикалов остается заметной $\sim 10^{-3}$. Их взаимодействие с кислородом в реакции (2.4.6) приводит к образованию формальдегида, который тормозит процесс дальнейшего окисления CO в реакциях (2.4.10) и (2.4.11), поскольку радикалы O и OH в большей степени реагируют с CH_2O в реакциях (2.4.8) и (2.4.9). Концентрация

формальдегида значительно больше концентрации СО в течение почти всего времени индукции (см. рисунок 2.4.5).



Для того чтобы наблюдалось хемилюминесцентное свечение формила ($\lambda=230-410$ нм), необходимо, чтобы в реакциях с образованием НСО выделялось не менее 60 ккал энергии для образования НСО* [224]. Например, в реакции (2.4.8) этот процесс возможен, поскольку реакция идет с выделением энергии $\Delta E = Q_{\text{HO-H}} - Q_{\text{H-COH}} = 118 - 79 = 39$ ккал. Недостающие 20 ккал могут быть у реагирующих частиц. Для реакции (2.4.8) это могут быть возбужденные молекулы CH_2O и OH . Формальдегид, например, является, продуктом беспороговой реакции



Для образования возбужденной молекулы формальдегида, которая бы давала хемилюминесцентное свечение, необходимо, чтобы реакция шла с тепловым эффектом более 76 ккал [224]. В реакции (2.4.12) выделяется энергия $\Delta E = Q_{\text{HO-H}} + Q_{\text{O=CH}_2} - Q_{\text{H-CH}_2} - Q_{\text{HO-O}} = 118 + 166 - 65 - 101 = 118$ ккал. Таким образом, недостающие 20 ккал для образования НСО* в реакции (2.4.8) может добавить CH_2O^* . От условий (T , P , состава газа) зависит прореагирует ли CH_2O^* и даст НСО* или высветится. Судя по интенсивному голубому свечению, наблюдаемому в эксперименте, и исследованиям метана с точки зрения образования холодных и голубых пламен [224, 226, 339], в данном случае в большей степени светит возбужденный формил. В метано-кислородных смесях трудно разделить стадии холодного и голубого пламени.

Ни CH_2O^* , ни НСО* не могут быть результатом термического возбуждения, и единственным источником остаются радикальные обменные реакции и рекомбинация с тепловым эффектом не менее 76 ккал и 60 ккал, соответственно. В рассматриваемом случае причиной появления первичных радикалов является быстрый нагрев газа в волне неполного сгорания, приводящий к разложению метана. Возможно также появление первичных радикалов в результате УФ излучения из зоны разряда, наблюдаемого в работе [340], или из зоны лазерной искры. Это излучение приводит, в частности, к эффективной диссоциации молекул кислорода в области, существенно превышающей область непосредственного воздействия разряда или искры.

Взаимодействие атомов О с метаном дает два активных радикала: $O+CH_4 \rightarrow OH+CH_3$, эти продукты запускают цепочку реакций с образованием CH_2O и HCO , в том числе реакции (2.4.6)-(2.4.8).

Впервые предположение о том, что в экспериментах по горению, стимулированному электрическим разрядом, где наблюдалось свечение голубого цвета, предшествующее воспламенению, проявляется хемилюминесцентное свечение формила и формальдегида, как одно из свойств многостадийного воспламенения, было высказано в работе [341]. В нашей работе [221] это предположение подкреплено анализом кинетики образования возбужденных молекул CH_2O^* и HCO^* и кинетическими расчетами состава смеси для конкретных экспериментальных условий.

2.5 Выводы по Главе 2

В данной главе изложены принципы, которые были заложены в разработку многофункциональной химической кинетической модели, включающей широкий спектр разнообразных реакций для исследования физико-химических процессов. После создания такой модели обязательным этапом должно быть тестирование всего этого набора процессов на основе различных задач и соответствия результатам, полученных в конкретных экспериментах, чтобы проверить, как работают разные блоки разработанной модели.

Проведены тестовые расчеты:

- 1) многостадийного воспламенения с проявлением отрицательного температурного коэффициента скорости окисления для смесей пропан-воздух и ацетальдегид-кислород. Расчеты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными в закрытом сосуде, и расчетами, представленными в работах [251,278];
- 2) времени задержки воспламенения в зависимости от температуры, при воспламенении в ударных трубах для смесей, содержащих метан, этан, пропан и ацетилен в широком диапазоне давлений $P_0=0.28-115$ бар; сравнение с экспериментальными данными показало хорошее соответствие;
- 3) ламинарной скорости волны горения в зависимости от коэффициента избытка топлива в пропано-воздушной смеси. Расчеты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными и расчетом, сделанным с использованием кинетической схемы Gri_Mech 3.0;
- 4) эмиссии выбросов оксидов азота из камеры сгорания парогазовой установки с инъекцией водяного пара. Проведено сравнение с экспериментом; расчетные значения NO_x соответствуют экспериментальным значениям;
- 5) концентрации электронов во фронте пламени, источником которых была хими-ионизация; она соответствует величине, полученной в эксперименте с помощью диагностического СВЧ пучка.

В разделе 2.3 также представлены результаты численного моделирования по влиянию параметров работы камеры сгорания парогазовой установки (ПГУ) с инжекцией пара на снижение эмиссии выбросов оксидов азота. Расчеты проведены для обедненных смесей с коэффициентом избытка окислителя $\alpha=1.2-1.4$ и больших расходов пара $-30-42$ об.%, что являлось особенностью этой задачи. Анализ реакций показал, что основной вклад в образование NO_x дают реакции расширенного термического механизма Зельдовича, вклад реакций с участием N_2O в образование NO на порядок выше, чем по механизму быстрого образования NO . При высоких температурах NO_2 практически не образуется, а только участвует в цикле конверсии в NO в реакциях с участием азотистой кислоты. Как показывают выполненные расчеты, путем варьирования α и количества впрыскиваемого водяного пара можно получить необходимую температуру в камере сгорания и минимизировать эмиссию NO . Температура продуктов сгорания, величина α и время пребывания в наибольшей степени влияют на уровень эмиссии оксидов азота в ПГУ. Показано, что оптимальный выбор условий работы камеры сгорания ПГУ позволяет получить содержание NO_x в продуктах сгорания на уровне нескольких ppm, что сравнимо и даже ниже уровня выбросов NO_x для лучших мировых образцов газотурбинных установок. Приведено сравнение с экспериментом; в целом можно сказать, что расчетные значения NO_x находятся в соответствии с экспериментальными значениями в рамках сделанных допущений и предположений относительно температуры и времени нахождения в горячей зоне, и правильно отражают зависимость $[\text{NO}_x]$ от состава смеси.

В разделе 2.4 представлены результаты моделирования хеми-ионизации в метано-кислородной смеси в закрытом объеме, где воспламенение инициировалось мощным лазерным излучением. Было показано, что:

- 1) усредненная по сечению диагностического СВЧ пучка концентрация электронов $n_e \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ соответствует измеренной величине $(2-6) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$;
- 2) абсолютная концентрация электронов в пламени, соответствующая максимальной температуре горения, слабо зависит от начальной температуры смеси в диапазоне $T=1000-1500 \text{ K}$ и $P=180 \text{ Тор}$;
- 3) абсолютные и относительные значения концентрации электронов для стехиометрической метано-воздушной смеси приблизительно на порядок меньше, чем для метано-кислородной смеси;
- 4) CH_2O на протяжении почти всего времени индукции остается основным продуктом окисления. Анализ излучающих состояний показывает, что, видимо, излучение возбужденных состояний формальдегида (CH_2O^*) и формила (HCO^*) приводит к голубому свечению волны неполного сгорания (предпламенное состояние).

Глава 3 МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

3.1 Модель газофазного химического реактора для удаления токсичных примесей на основе периодического наносекундного разряда

Численная модель газофазного реактора на основе импульсно-периодического высоковольтного разряда в качестве источника химически активных частиц разработана и опубликована в наших работах [91,111,263]. В ней учитывается дискретный по времени и пространству характер образования реагентов.

Газофазная очистка, как правило, происходит в реакторе, в котором имеется поток продуктов сгорания или поток загрязненного воздуха с токсичными веществами, и где периодически с помощью разряда создаются узкие и длинные каналы с химически активными компонентами. Плазменные газоразрядные устройства для удаления токсичных компонентов из газового потока подробно описаны в литературе (см. Главу 1). Основным элементом устройства является разрядная камера, схема которой представлена на рисунке 3.1.1. Обычно она представляет собой цилиндрическую трубу с осевым электродом. Вторым электродом служит металлическая стенка трубы. В разрядной камере продукты сгорания подвергаются многократному воздействию электрического разряда, в результате чего в газе возникают химически активные компоненты: радикалы, возбужденные молекулы и атомы, ионы и электроны. Эти компоненты инициируют цепочки реакций с участием молекул основного газа и токсичных примесей. Цель работы была в том, чтобы определить состав газа на выходе из устройства в зависимости от электрической энергии, вложенной в газ за время пребывания в разрядной камере.

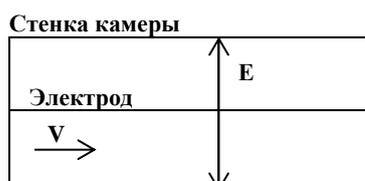


Рисунок 3.1.1 Схема разрядной камеры: V - скорость газового потока, E - напряженность электрического поля.

3.1.1 Иерархия времен физико-химических процессов и основные приближения

Прежде всего, рассмотрим иерархию характерных времен исследуемых процессов на примере импульсного коронного разряда [111]. Наименьшим является время воздействия области высокого поля в головной части стримера на элемент газа; по порядку величины оно равно $t_{ac} = r_{st}/v$ (10^{-10} - 10^{-11} с), где r_{st} – радиус стримера, v – скорость распространения стримера, равная 10^8 - 10^9 см/с. Время прохождения стримером разрядного промежутка $t_{gap} = l_{st}/v$ не превышает 10^{-8} - 10^{-7} с, где l_{st} - длина канала. Время между последующими импульсами напряжения $t_{pul} = 1/f$, как правило,

составляет 10^{-3} - 10^{-2} с, f – частота следования импульсов. Спектр времен физико-химических явлений t_c весьма широк и изменяется от 10^{-10} сек для процессов с заряженными частицами, до нескольких секунд для реакций с участием некоторых радикалов.

Следует отметить также два характерных масштаба неоднородности пространственного распределения параметров газа в разрядной камере. Прежде всего, это мелкомасштабные неоднородности, связанные с наличием стримерных каналов. Более крупный масштаб определяется неоднородностью заполнения стримерами разрядного промежутка и изменением параметров газа в радиальном и продольном направлениях, вызванным гидродинамическими явлениями (турбулизация, конвекция и др.).

Мелкомасштабные диффузионные процессы (лагранжева диффузия) определяют расширение следов стримерных каналов, и их действие прекращается после перекрытия следов, что соответствует установлению однородного распределения параметров среды. Соответствующее этим процессам время зависит от плотности заполнения объема стримерами. Для характеристики этой величины введем удельную долю объема $F_0(z,r)$, занятого стримерными каналами непосредственно после окончания импульса тока. По определению, F_0 равно доле объема всех стримерных каналов, возникших за один импульс в элементе объема с продольной и радиальной координатами z и r , соответственно. В реальных устройствах F_0 практически не зависит от продольной координаты z и меняется вдоль радиуса. Значения F_0 лежат в интервале 10^{-4} - 10^{-2} (в соответствии с рядом экспериментальных данных, например, [34]) и соответствующие им времена перекрытия стримерных следов за счет диффузии составляют $t_d=10^{-4}$ - 10^{-2} с.

Крупномасштабные диффузионные процессы определяют перемешивание газа в поперечном к скорости потока направлении. Соответствующее время зависит от скорости прокачки и размеров разрядной камеры, оно может составлять $t_{dc} = 0.1$ - 1 с. Диффузионным переносом вдоль разрядной камеры пренебрегается, поскольку масштаб длины, на которых меняются концентрации токсичных соединений, может составлять несколько метров, так что продольные градиенты обычно малы. Максимальным временем является время пребывания газа в очистном устройстве t_{res} , которое может длиться секунды и минуты.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что характерные времена ряда процессов оказываются сравнимы по величине и эти процессы должны рассматриваться совместно. Это относится к диффузионному расширению следов стримерных каналов, перемешиванию газа в разрядной камере, ряду химических процессов и импульсному воздействию. В общем случае распространение стримера в длинных промежутках также должно рассматриваться с учетом физико-химических процессов в стримерном канале за головкой стримера. Ситуация еще больше усложняется в связи с наличием большого числа химических реакций, количество которых может составлять несколько сотен и тысяч. В этом случае необходимо упрощение расчетной

модели. В данной модели наиболее подробно описаны процессы физико-химических превращений, как наиболее важные, а диффузия и гидродинамика потока учитываются приближенно.

Модель содержит следующие основные приближения.

1. Скорость и температура продуктов сгорания в разрядной камере постоянны. Это приближение применимо, поскольку доля объема, занятого стримерами, мала и температура газа в стримерном канале незначительно превышает температуру продуктов сгорания (при напряжении $U = 20-50$ кВ примерно на 50 К [34,67]). Кроме того, в результате химических реакций заметно изменяются лишь концентрации компонентов, составляющих незначительную примесь к основному газу. Таким образом, вносимое стримером возмущение в основной газовый поток невелико.

2. Концентрация химически активных компонентов в стримерах не зависит от места возникновения стримера и от времени пребывания продуктов сгорания в разрядной камере. Основанием для этого является то, что химически активные компоненты в стримере, которые образуются в результате взаимодействия быстрых электронов с основными компонентами газа (N_2 , CO_2 , H_2O , O_2), концентрации которых практически не меняются.

3. Химическая кинетика рассматривается независимо от процессов в газовом разряде. Это приближение достаточно обосновано, поскольку для основных реакций выполняется условие $t_{ac} < t_c$, тогда концентрации, рассчитанные по формуле (3.1.1), могут использоваться как начальные условия для системы дифференциальных уравнений химической кинетики.

4. Как указывалось выше, плотность заполнения стримерами объема является функцией радиуса. В данной работе этой зависимостью пренебрегается и величина F_0 полагается постоянной во всем объеме.

5. Используются средние по объему значения F_0 , что исключает из рассмотрения крупномасштабные диффузионные процессы.

На основании изложенных выше допущений сформулируем окончательную модель. Выделим в потоке продуктов сгорания элемент газа в виде диска, ограниченного стенками камеры и двумя перпендикулярными к оси камеры плоскостями. Толщина диска Δz выбирается такой, чтобы в элементе помещалось достаточно большое число стримерных каналов. Температура газа T в элементе и скорость его перемещения V вдоль канала постоянны и считаются заданными. Продольная координата элемента связана со временем пребывания t в разрядной камере соотношением $z = Vt$. В процессе движения элемент газа многократно подвергается воздействию электрического разряда.

Таким образом, задача сводится к расчету состава элемента газа при его движении вдоль разрядной камеры с учетом мелкомасштабных диффузионных процессов и химических

превращений. Вследствие однородности заполнения стримерами элемента газа достаточно рассмотреть эволюцию лишь одного стримерного следа до момента перекрытия со следами соседних каналов. Однако при расчете каждого нового импульса принимается во внимание изменение фонового состава газа, вызванное предыдущими импульсами.

3.1.2 Модель взаимодействующих каналов. Основные уравнения.

Как уже подчеркивалось в Главе 1, решение задачи о распространении стримера для нахождения состава химически активных частиц не решает проблему в целом, поскольку не учитывает всю сложность явления, включающего множественность возникающих стримеров и их ветвление в разрядном устройстве. Поэтому в нашей модели применяется приближенный, более простой способ вычисления концентраций активных компонентов в стримерном канале. Он основан на введении G -факторов (формула (1.1), Глава 1, раздел 1.3) и используется в расчетах газоочистки электрическим разрядом и электронным пучком [59,268]. При моделировании применялся следующий способ вычисления концентраций активных компонентов в стримерном канале: в рамках данного приближения концентрация i -го компонента непосредственно за головкой стримера равна:

$$n_i = \frac{\sum_j G_{ij} x_j w_{st}}{100(\text{эВ})}, \quad (3.1.1)$$

где x_j - мольная доля j -го компонента, из которого в области высокого поля возникает i -й компонент, w_{st} - удельная энергия единицы объема стримера, затраченная на образование активных компонентов. Величина w_{st} оценивалась по результатам расчетов [68-70] в предположении, что концентрация электронов близка к 10^{14} см^{-3} . При проведении расчетов определялась чувствительность результатов к изменению величины w_{st} . В формуле (3.1.1) величины G_{ij} берутся для чистых газов, а не их смесей. Также концентрация n_i может быть вычислена при прямом моделировании динамики распространения стримера [68,68].

При таком способе задания w_{st} неопределенной остается полная удельная энергия W_{st} , введенная в стримерный канал. Для определения W_{st} вводилась величина $b = w_{st}/W_{st}$. Использование этого параметра позволяет неявно учесть множественность и ветвление стримеров, которое заметно сказывается на величине эффективного поля (см. раздел 1.3). Параметр b отражает реальную величину поля и зависит от условий организации разряда. Он устанавливается таким, чтобы достичь согласия экспериментальных и расчетных результатов на основании тестовых расчетов. В соответствии с расчетными данными [68] для режимов, используемых в очистке, величину W_{st} можно считать постоянной вдоль всего стримерного канала.

Основные уравнения

Доля объема F_0 , занятая стримерами, определяется из следующих предположений. В экспериментах обычно регистрируется электрическая энергия H , введенная в реакционный объем во время электрического разряда за один импульс. По определению эта энергия равна $H = W_{dc} V_{dc}$, где W_{dc} - средний удельный энерговклад в газ за один импульс. С другой стороны, эта энергия вкладывается только в стримерные каналы и $H = W_{st} V_{st}$. Здесь V_{dc} - объем разрядной камеры, V_{st} - объем всех стримерных каналов, возникающих за один импульс. Отсюда находим:

$$F_0 = \frac{V_{st}}{V_{dc}} = \frac{W_{dc}}{W_{st}} \quad (3.1.2)$$

Следует обратить внимание на то, что в данном подходе величины r_{st} и W_{st} принимаются постоянными. Тогда с увеличением вкладываемой энергии W_{dc} возрастает и F_0 , а, следовательно, и полная длина всех стримерных каналов L_{st} , возникших в одном импульсе. Это обстоятельство позволяет неявно учесть искривление траектории и ветвление стримерных каналов. Значение L_{st} дается выражением:

$$L_{st} = \frac{V_{st}}{\pi r_{st}^2} \quad (3.1.3)$$

Среднее расстояние, доступное расширяющемуся следу стримера до взаимодействия с соседними следами, определяется из выражений (3.1.2 и 3.1.3):

$$R_{ef} = \frac{r_{st}}{\sqrt{F_0}} \quad (3.1.4)$$

Полученное значение эффективного радиуса R_{ef} является предельным размером для диффузионного расширения стримерного следа с начальным радиусом r_{st} , рисунок 3.1.2. После этого в разрядной камере образуется локально однородная газовая среда.

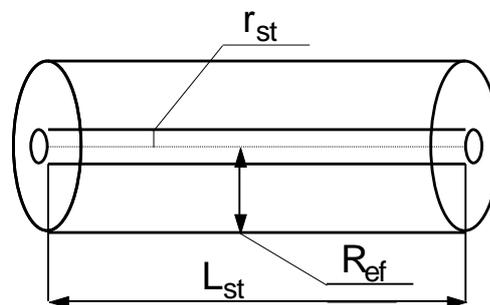


Рисунок 3.1.2 Схема диффузионного расширения стримерного следа [111].

Состояние газа описывается системой уравнений непрерывности для концентраций компонентов газа:

$$\frac{dn_i(t,r)}{dt} = \sum_j Q_{ij} + Q_{dif} \quad (3.1.5)$$

где Q_{ij} - скорость образования i -го компонента в j -ой реакции, Q_{dif} - изменение концентрации вследствие диффузии. Граничные условия для системы уравнений (3.1.5) ставятся при $r=0$ и $r=R_{ef}$; они соответствуют нулевым потокам частиц через эти границы:

$$Y_i(r=0) = Y_i(r=R_{ef}) = 0,$$

где Y_i - молекулярный поток i -го компонента. Концентрации активных компонентов в стримерном канале (уравнение (3.1.1)) являются начальными условиями для уравнения (3.1.5).

Диффузионное расширение цилиндрического следа в реагирующем газе неоднократно рассматривалась в литературе [342]. Задача сводится к совместному решению уравнений кинетики и диффузии. Поскольку расчет связан с наличием значительного количества реакций, а также с необходимостью учета большой последовательности электроразрядных импульсов, количество которых может превышать 1000, принята максимально упрощенная диффузионная модель. В рамках этой модели весь доступный для расширяющегося следа объем делится на две области, рисунок 3.1.3. Область 1 соответствует расширяющемуся следу, а область 2 - фону. Принималось двухступенчатое распределение реагентов; то есть полагалось, что концентрация каждого компонента имеет пространственно-постоянные значения внутри каждой области, хотя реальное распределение реагентов близко к Гауссовому. Граница расширяющегося цилиндрического следа перемещается только за счет диффузии. Изменение площади поперечного сечения следа S_{tr} описывается уравнением [343]:

$$\frac{d S_{tr}}{d t} = 4 \pi D ; \quad D = D_m + D_t \quad (3.1.6)$$

где D - коэффициент диффузии, определяемый молекулярным и турбулентным переносом. Значения D_m составляют 0.1-0.2 см²/с [344], а D_t в общем случае зависит от радиуса следа и вычисляется в соответствии с [345]. Величина S_{tr} при $t=0$ определяется начальным радиусом стримера r_{st} . Коэффициенты диффузии D_i для всех видов принимаются равными D и радиус границы следа $r_d(t=0) = r_{st}$.

При известном значении S_{tr} величина Q_{dif} , входящая в (3.1.5), находится из условия сохранения полного числа частиц в области, доступной для расширяющегося стримера. Это следует из граничных условий для системы (3.1.5). Уравнения (3.1.5) решались одновременно для двух областей (1) и (2) на рисунке 3.1.3. Значения Q_{dif} в уравнении (3.1.5) различны для областей 1 и 2. В области 1 $Q_{dif}^{(1)}$ определяется из закона сохранения частиц:

$$Q_{dif}^{(1)} = D \cdot (n_{i2} - n_{i1}) / r_d^2,$$

где индексы 1 и 2 соответствуют областям в стримерном следе и вне его. Предполагается, что для области 2 $Q_{dif}^{(2)} = 0$.

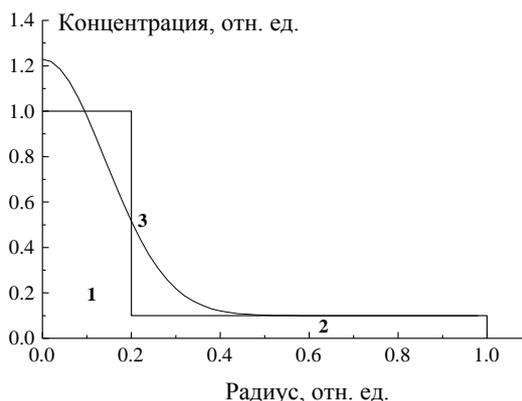


Рисунок 3.1.3 Распределение концентрации компонентов: 1 - стример, 2 - вне стримера, 3 - Гауссово распределение [111].

В рамках двухступенчатой модели начальные условия для концентраций компонентов задаются в области радиуса r_{st} в момент прохождения стримера. В связи с этим следует обратить внимание еще на одну особенность обсуждаемой модели. В зависимости от соотношения частоты следования импульсов f и диффузионного времени перекрытия стримерных следов t_d возможны два режима. Если $f \cdot t_d < 1$, то к приходу каждого последующего импульса стримерные следы успевают перекрыться и разряд возникает в однородной среде. Если неравенство не выполняется, то разряд горит в неоднородной среде. В расчетах во всех случаях проводилось усреднение концентраций по всему объему к приходу каждого импульса. Это, в частности, позволяет учесть тот факт, что траектории стримерных каналов в серии последовательных импульсов не обязательно повторяют друг друга, воздействуя таким образом на различные элементы исследуемого объема газа. В результате приближенно учитывалось изменение состава фонового газа, вызванное предыдущими импульсами.

На основе этой модели решались различные задачи по очистке загрязненного воздуха, продуктов сгорания дизельного двигателя и биогаза, инициированного наносекундным импульсно-периодическим разрядом (Главы 4 и 5). Также эта модель, с некоторыми изменениями, была применена для определения состава зоны, активированной разрядом в компрессионном двигателе (Глава 8).

3.1.3 Программная реализация модели газофазного химического реактора - RADICAL

Для расчета процессов химической кинетики использовался созданный Железняком М.Б. и Филимоновой Е.А. программный комплекс РАДИКАЛ, включающий рабочую базу данных, программу интегрирования системы дифференциальных уравнений, программы графического и символического представления результатов.

Для интегрирования «жестких» дифференциальных уравнений обычно используется стандартный алгоритм Гира [346]. Он предназначен для объектов, в которых идут разновременные процессы. Для химических процессов характерны времена от 10^{-10} с между заряженными частицами до нескольких секунд между молекулами и радикалами. Большие градиенты изменения концентраций приводят к уменьшению счетного шага, и, следовательно, к увеличению времени счета. Начало счета идет, как правило, с очень мелким шагом, система уравнений решается методом Эйлера. Неудачный выбор точности расчета и начального шага может привести к неустойчивости счета. Расчет проводится при постоянном числе уравнений и реакций.

В нашей программе алгоритм Гира был модифицирован для решения переменного числа уравнений, т.е. в системе дифференциальных уравнений для концентраций компонентов в процессе счета менялось количество одновременно интегрируемых уравнений. Правые части уравнений, соответствующие источниковым членам ΣQ_j в уравнении (3.1.5), формировались программой. Исключались уравнения для компонентов, концентрация которых оказывалась меньше некоторого порогового значения n_{\min} . Если же, согласно введенным критериям, концентрация малых компонентов могла превысить n_{\min} , то соответствующие им уравнения включались в счетный процесс. В начале счета происходит постепенное включение уравнений, что позволяет сделать плавный выход из начального состояния с максимально возможным шагом. В процессе счета исключаются малые компоненты, которые бы привели к уменьшению шага, тем самым повышается устойчивость счета. Контроль над компонентами приводит к увеличению числа обращений к подпрограмме, где рассчитываются правые части, но для времени счета это менее критично. Этот метод позволяет увеличить скорость счета для нахождения локального состава смеси при постоянной температуре. Для систем с переменным давлением, температурой, объемом, где учитывается диффузия и дискретное включение источников частиц, метод работает также хорошо [263].

Отбор компонентов и реакций проводился по критериям, которые определяются следующими величинами: концентрация компонента, n_i , сумма прямых Q_f и обратных Q_b процессов, одинаковая для всех компонентов минимальная концентрация n_{\min} , которая задается до начала расчета (обычно 10^3 - 10^7 см⁻³) и характерное время задачи τ_{pr} (порядка периода следования разрядных импульсов).

Если $n_i < n_{\min}$ и $dn_i/dt < 0$, то компонент и соответствующее ему уравнение исключаются из системы дифференциальных уравнений, т.е. число интегрируемых на данный момент уравнений становится меньше. Одновременно уменьшается число реакций. Если эти соотношения не выполняются, то компонент и соответствующее ему уравнение включается. Если $n_i < n_{\min}$, но

$(|Q_f| + |Q_b|) \cdot \tau_{pr} > n_{\min}$, то компонент и соответствующее ему уравнение также включаются в систему уравнений, включаются и реакции с этим компонентом.

Для формирования укороченного списка компонентов и реакций используется следующий критерий: во-первых, учитываются только те компоненты, чья концентрация за время счета была больше n_{\min} , задаваемой до расчета; во-вторых, учитываются те реакции, интегральный вклад которых за время счета больше некоторой, заранее заданной величины, т.е.

$$(|Q_{fj}| + |Q_{bj}|) > \varepsilon \cdot (|Q_f| + |Q_b|)$$

для каждого компонента, j – номер реакции. Величина $\varepsilon = 0.1, 0.01, 0.001 \dots$. В зависимости от выбранных значений n_{\min} и ε система с новым набором реакций решается быстрее. Процедуру отбора можно повторить, задав новые значения n_{\min} и ε .

На рисунке 3.1.4 представлена диаграмма, иллюстрирующая работу блока изменения числа уравнений в расчете конверсии продуктов разложения пропана и бутана в потоке гелия при температуре 8000 К. Стоящие после символа компонента черточки, указывают временной интервал, в течение которого интегрировалось соответствующее этому компоненту уравнение. Звездочками помечены компоненты с ненулевой начальной концентрацией. Вся диаграмма охватывает временной интервал между двумя последующими импульсами.

Подробная информация о процессах, формирующих кинетику любого компонента, можно получить, строя соответствующие диаграммы. На рисунке 3.1.5 дан пример диаграммы, которая выработывается в процессе счета. Диаграмма имеет разделительную линию, на которой показан знак временной производной для концентрации. Выше и ниже этой линии дан перечень ведущих реакций с их номерами в полном списке реакций, приводящих соответственно к наработке и убыли рассматриваемого компонента. Знак «*» между символьным названием компонентов означает «+». Стрелка в записи реакции указывает направление процесса. Реакции расположены в порядке убывания их интегрального вклада относительно разделительной линии. В конце разделительной линии справа указан интегральный вклад всех реакций в единицах см^{-3} . Цифры в центральной части диаграммы соответствуют рейтингу реакции для каждого момента времени (от 1 до 9 и меньше (*)). Черточка означает, что рейтинг тот же, что и в предыдущий момент времени, отсутствие любого знака соответствует нулевому рейтингу (вклад реакции мал). В расчетах могут быть получены более полные списки реакций, это зависит от задаваемого параметра ε . В нижней части дается временная шкала, а в верхней части – концентрация компонента в соответствующий момент времени. Диаграммы строятся для требуемых временных интервалов и соответствуют процессам в следе стримера.

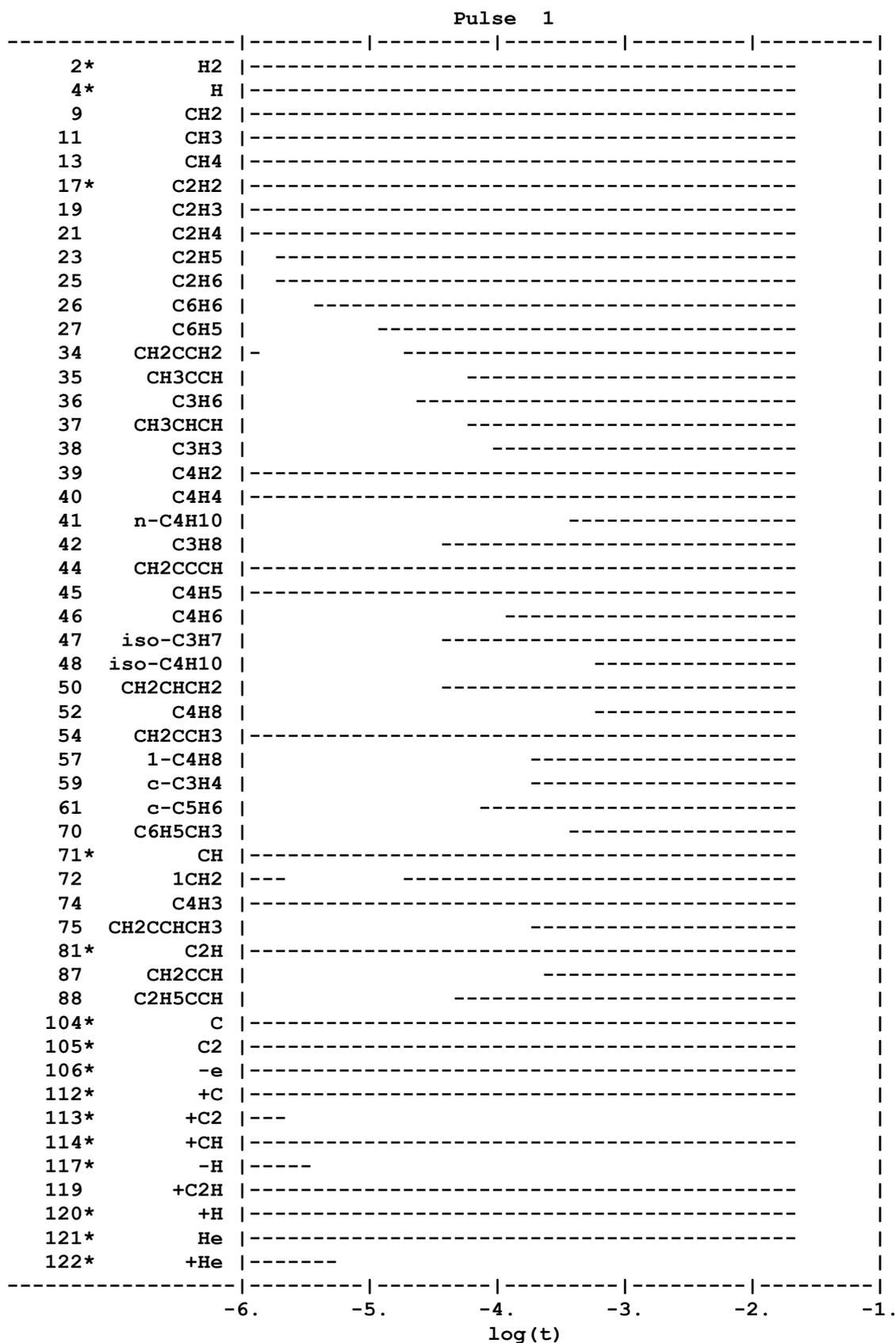


Рисунок 3.1.4 Временные интервалы включения в счетный процесс дифференциальных уравнений для указанных компонентов (слева) между первым и вторым импульсами

Pulse 1	Component under consideration	CH	number	71			
Concentration	.74E+09	.54E+04	.17E+05	.21E+08	.39E+06	.00E+00	
586	C2H*C3H6=>CH*C2H5CCH				3---	.325E+08	
711	H2*C=>H*CH	1-----	2-----		2-----	.899E+09	
60	H*CH2=>H2*CH		2-----	1-----		.140E+12	
-----Sign dn/dt-----							
712	H*CH=>H2*C	1-----			2-----	-.174E+12	
61	H2*CH=>H*CH2			2-----	1-----	-.954E+11	

		-6.	-5.	-4.	-3.	-2.	-1.
				log10 (t)			

Рисунок 3.1.5 Диаграмма ведущих реакций, определяющих кинетику радикала СН в расчете конверсии продуктов разложения пропана и бутана в потоке гелия при температуре 8000 К

3.2 Модель химического реактора сжатия для задач воспламенения в компрессионном двигателе с инициацией неравновесной плазмой разряда

Модель химического реактора сжатия, в котором воспламенение происходит за счет активации смеси стримерным разрядом, подробно опубликована в нашей работе [215] и некоторые расчеты для экспериментов на установке «Синтоп 1» - в [283,347].

Модель химического реактора сжатия с гомогенной топливно-воздушной смесью – аналог компрессионного двигателя с гомогенной смесью, или двигателя HCCI (HCCI - homogeneous charge compression ignition) - состоит из 1) модели физико-химических процессов в рабочем объеме цилиндра (камере сгорания), с условием сохранения всей массы смеси, массы отдельных компонентов и энтальпии смеси; 2) модели системы газораспределения, включающей внешние системы ввода исходной смеси и вывода продуктов сгорания; 3) кинематической модели системы цилиндр-поршень; 4) модели воздействия электрического неравновесного разряда на поток небольшой массы газа, инжектируемый через специальный порт в камеру сгорания. При этом учитывается теплообмен со стенками. Таким образом, предлагается замкнутое описание характеристик рабочего тела, учитывающее наличие массо- и теплообмена между рабочим цилиндром и системами ввода-вывода компонентов рабочей смеси. Модель предполагает использование газофазного топлива, состоящего из метана, этана, пропана, бутана или их смесей. Для расчета процессов химической конверсии, приводящей к воспламенению в результате сжатия, был создан программный комплекс «Дизель».

Поскольку в нашей модели задача решается в нульмерном приближении, то филаментацию разряда учесть нельзя, однако можно учесть интегрально некоторую массу смеси, на которую воздействует разряд в процессе инжекции через специальный порт. Далее считается, что эта часть смеси быстро перемешивается с остальной частью смеси в цилиндре, приводя к достаточно равномерному распределению температуры и концентраций компонентов (реактор идеального смешения). Степень смешения до начала воспламенения зависит от момента воздействия разряда,

аналогично зависимости по смещению инжектируемого топлива задолго до ВМТ (верхней мертвой точки), которое успевает перемешаться [5,167] без больших давлений впрыска. Согласно нашим оценкам на основе уравнения о времени перемешивания с учетом турбулизации потока, связанных с движением поршня или всасыванием топливно-воздушной смеси через клапаны (см. *Supplementary materials* в [215]), впрыскиваемая смесь, активируемая разрядом, смешивается с газом в цилиндре до воспламенения, что приводит к достаточно равномерному распределению температуры и концентрации компонентов. Надо подчеркнуть, что в активируемой смеси радикалы (особенно атом О) быстро образуют промежуточные долгоживущие компоненты (пероксиды и др.), и уже они смешиваются с основным газом в цилиндре. Возможно образование многоочагового воспламенения в расширяющихся каналах стримеров [211], и это может привести к возникновению волны горения, однако, если нагрев небольшой, то этого до воспламенения в результате сжатия не произойдет.

3.2.1 Модель физико-химических процессов в рабочем объеме цилиндра компрессионного двигателя

На рисунке 3.2.1 представлен схематичный вид компрессионного двигателя.

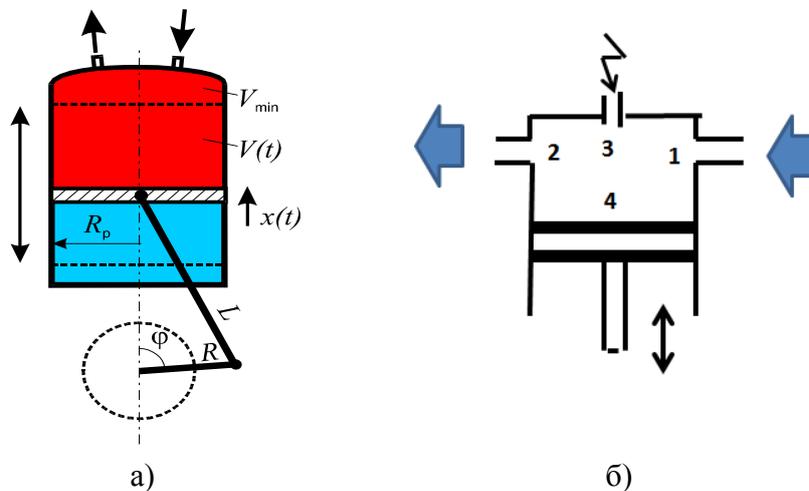


Рисунок 3.2.1 а) схематичный вид компрессионного двигателя; б) схема химического реактора сжатия: 1 – впускной клапан, 2 - выпускной клапан, 3 – специальный порт для инжекции массы газа, обработанной разрядом, 4 – поршень.

В предположении однородности всех распределений внутри объема цилиндра можно записать уравнения сохранения массы, массы i -того компонента и энтальпии смеси в следующем виде:

$$\frac{dM}{dt} + G^+ - G^- + G^{dis} = 0 \quad (3.2.1)$$

$$\frac{d(Mc_i)}{dt} + (Gc_i)^+ - (Gc_i)^- + (Gc_{i,d})^{dis} = V \cdot \dot{w}_i, \quad i=1, N \quad (3.2.2)$$

$$\frac{d(Mh)}{dt} + (Gh)^+ - (Gh)^- + (Gh_d)^{dis} - q_w = V \frac{dP}{dt} \quad (3.2.3)$$

где t - время, V - объем цилиндра, $V=V(t)$ – заданная функция времени, M – полная масса газа в цилиндре, c_i - массовая доля i -го компонента, Mc_i – масса i -го компонента, h – энтальпия газа, h_d - энтальпия массы газа, активируемая разрядом, P - давление в цилиндре. Член q_w отвечает за теплоотвод через стенки цилиндра и поверхность поршня, N – число химических компонентов.

Вторые и третьи члены представляют собой соответствующие потоки через открытые границы поверхности цилиндра, т.е. впускной и выпускной клапаны. Величины G^+ - массовый расход через впускной клапан, G^- - массовый расход через выпускной клапан. Величина \dot{w}_i - скорость образования i -го компонента в результате химических реакций - определяется следующим образом:

$$\dot{w}_i = \left[\frac{d(\rho c_i)}{dt} \right]_{chem} = \sum_j (Q_{ij}^F - Q_{ij}^B),$$

где Q_{ij}^F и Q_{ij}^B - скорости образования (убыли) i -го компонента в результате прямой и обратной реакций j с участием i -го компонента.

Система (3.2.1)-(3.2.3) дополняется уравнением состояния в виде

$$P \cdot V = \frac{M}{\mu} R^0 T, \quad \mu^{-1} = \sum_{i=1}^N c_i / \mu_i \quad (3.2.4)$$

где μ — молекулярный вес смеси, μ_i — молекулярный вес i -го компонента; $R^0=8.31$ Дж/моль·К - универсальная газовая постоянная; T - температура смеси; и соотношениями, определяющими энтальпию смеси:

$$h = \sum_{i=1}^N c_i h_i(T)$$

$$h_i(T) = h_i^0(T^0) + \int_{T^0}^T c_{P,i}(T) dT \quad (3.2.5)$$

где $h_i(T)$ - энтальпия i -го компонента; $c_{P,i}(T)$ - теплоемкость при постоянном давлении; $h_i^0(T^0)$ - энтальпия образования i -го компонента при стандартных условиях, $T^0 = 298$ К. Функции $c_{P,i}(T)$ считаются известными: они представляют собой аппроксимацию табличных значений полиномами степени не выше пятой [275,284,279].

В данной работе электрический разряд типа импульсной короны наносекундной длительности [183] не моделировался. Однако разряд можно рассматривать как внешнее воздействие, которое приводит: 1) к повышению температуры в каналах стримеров и далее во всей массе обрабатываемой смеси; и 2) к наработке химически активных частиц через диссоциацию молекул воздуха и топлива, благодаря наличию большого приведенного электрического поля и, как следствие, наличию горячих электронов с энергией 3-10 эВ.

В расчетах разряд моделировался как внешний источник, который обрабатывал инжектируемую в камеру сгорания топливно-воздушную смесь с массовым расходом G^{dis} . Поток массы j_m^{dis} подавался в цилиндр с определенной скоростью. Время включения t_{dis} (соответствующий угол поворота коленвала α_{dis}) и длительность действия этого источника Δt_{dis} были управляющими параметрами. Предполагалось, что этот поток массы j_m^{dis} в результате воздействия на него электрическим разрядом имеет повышенную температуру и измененный, по сравнению с остальной массой газа в цилиндре, состав за счет наличия химически активных частиц. Температура и массовые доли этих химически активных частиц $c_{i,d}$ находились по определенным правилам, которые описаны в Главе 7.

Кроме того:

$$G^{\text{dis}} = 0, \quad \text{если } t < t_{\text{dis}} \text{ и } t > t_{\text{dis}} + \Delta t_{\text{dis}}$$

$$G^{\text{dis}} = j_m^{\text{dis}} \cdot S_{\text{dis}}, \quad \text{если } t_{\text{dis}} \leq t \leq t_{\text{dis}} + \Delta t_{\text{dis}},$$

где S_{dis} - сечение отверстия постоянной площади, через которое проходит активированная разрядом масса топливно-воздушной смеси. Величина j_m^{dis} определялась по формуле (3.2.7) с учетом измененной температуры за счет действия разряда.

Теплообмен через стенки цилиндра и поверхность поршня задается как $q_w = h_{h-t} \cdot S_w \cdot (T - T_w)$, где $h_{h-t}(t)$ - эффективный коэффициент теплообмена, $S_w(t)$ - площадь поверхности рабочего объема цилиндра, T_w - эффективная температура стенки. Среднее значение соответствует значению, полученному по формуле Хоенберга [348] для среднего давления и температуры в течение цикла в условиях работы реактора.

Модель системы газораспределения

Потоки массы через открытые границы системы цилиндр-поршень определяются величинами G^+ и G^- в уравнениях (3.2.1)-(3.2.3). Под открытыми границами понимается поперечное сечение впускного и выпускного клапанов, обеспечивающих забор свежей смеси окислитель-горючее и вывод из цилиндра продуктов сгорания.

При построении модели предполагается:

1. Ввод/вывод компонентов осуществляется из впускного резервуара (в выпускной резервуар). Во впускном резервуаре содержится исходная смесь заданного состава при фиксированных температуре и давлении. В выпускном резервуаре могут находиться продукты сгорания при заданных температуре и давлении, однако состав газа в резервуаре считается таким же, как и состав газа в цилиндре камеры сгорания.
2. Профиль скоростей в поперечном сечении канала считаются однородными.
3. Считается, что протекающая смесь хорошо перемешана, диффузия компонентов пренебрежимо мала по сравнению с конвективным переносом. Тогда для любого клапана полный расход газа можно записать в виде:

$$G = j_m \cdot S \quad (3.2.6)$$

Здесь знаки «+» и «-» опущены, S - площадь поперечного сечения клапана. Для изоэнтропического потока массовый расход определяется площадью S поперечного сечения клапана и отношением давления в резервуаре P_r и давления в цилиндре P_c по формуле Сан-Венана [349] следующим образом:

$$j_m = \frac{P}{\sqrt{RT/\gamma}} \text{Ma} \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} \text{Ma}^2 \right]^{-\frac{1+\gamma}{2(1-\gamma)}} \quad (3.2.7)$$

где $\text{Ma} = u/c$ - число Маха, u - скорость, $c = \sqrt{\gamma RT}$ - скорость звука, $\gamma = c_p/c_v$ отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме, $R = R^0/\mu$.

В качестве характеристических значений давления и температуры в сечении клапана выбираются следующие величины:

$$P, T = \begin{cases} P_c, T_c, & F \geq 0 \\ -P_r, T_r, & F < 0 \end{cases} \quad (3.2.8)$$

$$F(x) = (x^* - 1) \frac{2}{\gamma - 1} \quad (3.2.9)$$

$$x^* = \begin{cases} x, & \text{цилиндр,} \\ 1/x, & \text{резервуар,} \end{cases} \quad x = \left(\frac{P_c}{P_r} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (3.2.10)$$

$$\text{Ma} = \begin{cases} 1, & \text{(закритический режим)} \\ \sqrt{F}, & \text{(докритический режим)} \end{cases} \quad (3.2.11)$$

Таким образом, по соотношению параметров в цилиндре и резервуаре определяется режим протекания газа через клапан, и затем величина потока G ; P_r, T_r - давление и температура в резервуаре, P_c, T_c - давление и температура в цилиндре.

Зависимость площади поперечного сечения клапана $S(t)$, как правило, известна и обычно задается как функция угла поворота коленчатого вала. В данной работе она определялась на основе соответствующих графиков для дизельного двигателя на установке «Синтоп-1» в ОИВТ РАН [347].

Кинематическая модель рабочего цилиндра.

Основные кинематические характеристики: $V(t)$ - объем цилиндра над поршнем и $S_w(t)$ - площадь поверхности цилиндра, определялись из задаваемой скорости вращения коленвала ω , степени сжатия $\varepsilon = V_{\max}/V_{\min}$, радиуса цилиндра и величины хода поршня, радиуса шатуна и длины кривошипа.

3.2.2 Конверсия природного газа в химическом реакторе сжатия. Тестирование модели

Модель химического реактора сжатия совместно с разработанной базой данных реакций и компонентов ранее была использована для моделирования термоконверсии природного газа в модернизированном дизельном двигателе для получения синтез газа на установке Синтоп 1, т.е. смеси CO и H₂, некоторые результаты представлены в нашей работе [283]. В зависимости от соотношения CO и H₂ из этой смеси в дальнейшем получали метанол, бензин и другие углеводороды. Параметры двигателя, являющегося основой установки «Синтоп 1», приведены в таблице 3.2.1. Следует сказать, что в установке «Синтоп 1» сделана модификация: добавлен третий клапан (или специальный порт), через который в экспериментах впрыскивались в очень малых количествах те или иные добавки (углеводороды или вода). При моделировании получения синтез газа, в системе уравнений (3.2.1)-(3.2.3) член G_{dis} присутствовал, если подавалось та или иная смесь в небольших количествах для активации воспламенения, или член G_{dis} отсутствовал, если воспламенение осуществлялось только за счет сжатия, без активации смеси за счет внешнего источника химически активных частиц. В данном разделе приводится сравнение наших расчетов с экспериментами, выполненными в ОИВТ РАН на базе опытной установки «Синтоп 1» [347] с целью демонстрации возможностей модели химического реактора сжатия.

Таблица 3.2.1 Параметры химического реактора сжатия (аналог НСЦИ двигателя)

Рабочий объем цилиндра	2.37 л
Ход поршня	0.125 м
Внутренний диаметр	0.11 м
Геометрическая степень сжатия	15
Число клапанов	3
Скорость вращения коленвала	1500 об/мин
Открытие впускного клапана	-2 CAD (crank angle degree)
Закрытие впускного клапана	224 CAD

Эффективное сечение впускного клапана	$1.8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$
Открытие выпускного клапана	490 CAD
Закрытие выпускного клапана	716 CAD
Эффективное сечение выпускного клапана	$1.35 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$
Давление на входе	1.28 бар
Температура на входе (T_{in})	360-410 К
Давление выхлопа	1.1 бар
Температура выхлопных газов	переменная
Эффективное сечение специального порта	$2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$
Температура стенок: крышка двигателя, головка поршня, боковая стенка	500 К

Состав газа с указанием ϕ – коэффициента избытка топлива, для которого проводился расчет, был следующий:

- 1- Воздух+(99%CH₄+1%N₂), $\phi=2.33$,
- 2- Воздух+(90.8% CH₄+4.2% C₃H₈+4.2% n-C₄H₁₀+0.8% N₂), $\phi=2.18$,
- 3- Воздух+(81.2% CH₄+9% C₃H₈+9% n-C₄H₁₀+0.8% N₂), $\phi=2.3$.
- 4- Воздух+(90% C₃H₈+10% n-C₄H₁₀), $\phi=2.18$
- 5- Воздух+(99%CH₄+1%N₂)+10% H₂O, $\phi=2.33$.

Таблица 3.2.2 Сравнение состава сингаза и концентраций CO₂ после конверсии в двигателе HCCI, полученных в эксперименте [347] и в расчете

Состав	T _{in} , К экс. и расчет	[H ₂], % (экс.)	[H ₂], % (расчет)	[CO], % (экс.)	[CO] % (расчет)	[H ₂]/[CO] (экс.)	[H ₂]/[CO] (расчет)	[CO ₂], % (экс.)	[CO ₂], % (расчет)
1	534	21.2	22.7	13.4	14.52	1.58	1.56	2.2	2.1
2	480	21.3	21.66	14.62	15.59	1.46	1.39	2.11	2.5
3	457	19.9	21.24	15.06	16.04	1.32	1.32	2.26	2.4
4	455		18.2		17.54		1.04		2.8
5	570		24.97		14.02		1.781		3.3

Было проведено сравнение состава сингаза, полученного в расчетах, с тем, что было измерено в экспериментах для смесей №1-3. Результат приведен в таблице 3.2.2. Кроме смесей, которые были использованы в экспериментах, были сделаны расчеты для смесей, не содержащих метан (смесь №4), и метановой смеси, но с добавлением водяных паров (смесь №5). Видно, что для смеси без метана отношение [H₂]/[CO] упало на 34%, а при добавлении водяного пара, наоборот, выросло на 14% по сравнению с результатом для смеси №1. В целом, можно сказать, что интегральный состав на выходе из двигателя HCCI наша модель хорошо воспроизводит. Меняя состав на входе в двигатель HCCI можно изменять состав сингаза для его дальнейшей переработки. Стоит сказать, что из 1 кг CH₄ получают 1.6 кг сингаза. В процессе горения вырабатывается дополнительная электроэнергия, которая почти полностью компенсирует потребности всей установки.

Как указывается в таблице 3.2.1, у двигателя НССІ есть 3 клапана. Третий клапан, имеющий маленькое эффективное сечение $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$, использовался для управления воспламенением. Через него вблизи ВМТ при $\alpha=355 \text{ CAD}$ подавалось то или иное топливо (метан, этан, пропан, водно-метанольные растворы) в небольших количествах в течение $\Delta\alpha=5 \text{ CAD}$ для активации воспламенения. Проведенные эксперименты показали зависимость процесса работы двигателя НССІ от природы и концентрации вводимых в активную зону веществ, являющихся источниками химически активных частиц. Эти вещества регулировали задержку воспламенения после ВМТ. Наша модель химического реактора сжатия успешно описывала эти эксперименты. Как в экспериментах, так и в расчетах, четко прослеживалась связь между моментом подачи топлива через третий клапан и моментом воспламенения. На этот же эффект обращали внимание авторы работ [168,175].

Для описания воспламенения и горения в двигателе НССІ важно было включить низкотемпературную стадию окисления в кинетическую схему, что демонстрирует рисунок 3.2.2. На нем приведена температура подогрева смеси во входном тракте двигателя НССІ в зависимости от η - суммарной доли C_3H_8 и C_4H_{10} в топливе CH_4 . При моделировании использовались две схемы: схема 1, состоящая из 103 компонентов и 700 реакций, включающая низкотемпературное окисление с частичным выделением тепла при окислении C_3H_8 и CH_4 , и схема 2, состоящая из 90 компонентов и 400 реакций, без включения реакций, отвечающих за эту стадию.

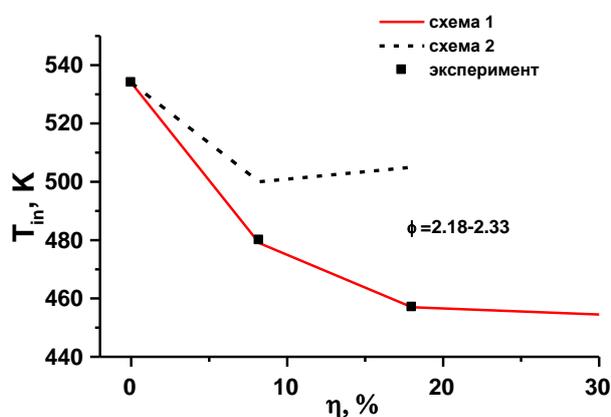


Рисунок 3.2.2 Необходимая для воспламенения температура подогрева смеси на входе в двигатель

НССІ в зависимости от η : схема 1 – низкотемпературное окисление C_3H_8 и CH_4 включено в кинетическую схему, схема 2 - низкотемпературное окисление не включено. Экспериментальные точки получены на установке «Синтоп 1» [347]. $\eta = ([\text{C}_3\text{H}_8] + [n\text{-C}_4\text{H}_{10}]) / ([\text{CH}_4] + ([\text{C}_3\text{H}_8] + [n\text{-C}_4\text{H}_{10}]])$.

Как видно из рисунка 3.2.2, с учетом реакций, которые описывают низкотемпературное окисление, удалось воспламенить смесь и провести конверсию топлива при более низких входных температурах. Это связано с тем, что по мере сжатия смеси выделяется дополнительное тепло при окислении топлива RH (C_3H_8 и CH_4) в следующей цепочке реакций:



где $R = n-C_3H_7, i-C_3H_7, CH_3, C_2H_5, CH_3CO$, ΔE – быстрое выделение тепла при разложении органических гидропероксидов типа C_3H_7OOH и CH_3OOH , как описывается в нашей работе [176].

Сравнение эволюции температуры и давления для смеси №2 в двух рабочих циклах для кинетических схем 1 и 2 при начальной $T_{in}=457$ К приведено на рисунке 3.2.2. Видно, что в расчете со схемой 2 воспламенения не происходит, температура не поднимается выше 1000 К, а давление – выше 40 бар. Эти расчеты еще раз доказывают важность учета низкотемпературной стадии окисления.

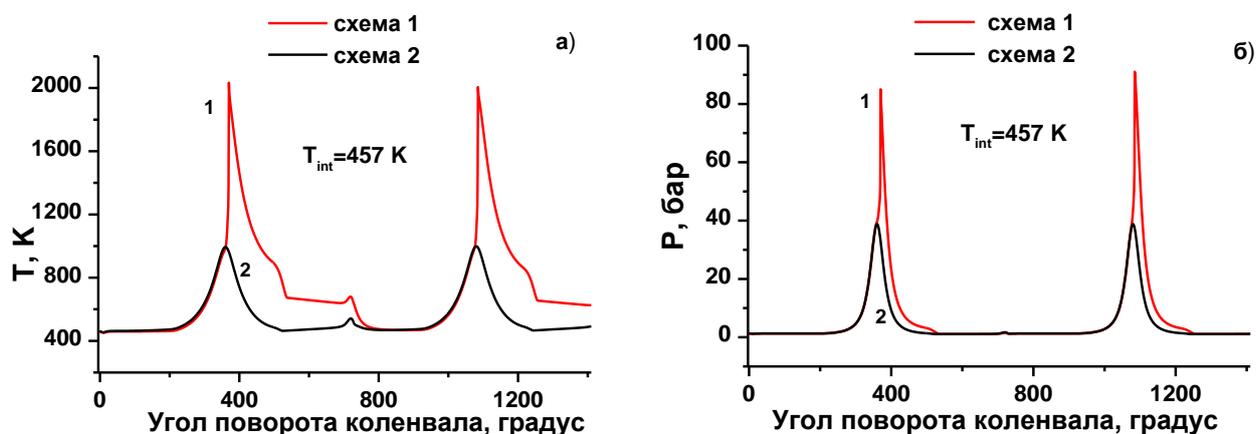


Рисунок 3.2.3 Сравнение эволюции температуры а) и давления б) в цилиндре двигателя HCCI для разных кинетических схем при температуре подогрева на входе в камеру сгорания $T_{in}=457$ К. Состав № 2.

Расчеты и проведенные эксперименты показали зависимость процесса работы химического реактора сжатия от природы и концентрации вводимых в активную зону веществ, являющихся источниками активных частиц. Можно сделать следующие выводы: 1) В газовом дизельном двигателе вполне возможно использование метана, содержащего углеводороды этан, пропан и бутан в количестве до 30%, при установке на двигатель регулятора степени сжатия. Уже небольшое содержание тяжелых углеводородов (1.0-1.5%) облегчает запуск двигателя при

небольших коэффициентах избытка окислителя ($1/\phi$). 2) Увеличение содержания в смеси газов тяжелых фракций позволяет существенно снизить температуру предварительного нагрева смеси, что уменьшает энергетические затраты. При концентрации тяжелых углеводородов $\sim 20\%$ температура на входе в цилиндры может быть снижена до $160-150^\circ\text{C}$. 3) При работе на чистом метане смесь требует разогрева до $320 - 330^\circ\text{C}$ (при степени сжатия ~ 20). При использовании в качестве источника активных частиц метилового спирта проявляются те же закономерности.

3.3 Выводы по Главе 3

Создана адекватная модель пламохимического реактора, которая позволяет описать процесс конверсии в реакторах различной конфигурации с разрядами стримерного типа. В разделе 3.1 изложены физические принципы построения численной модели очистки загрязненных газов от токсичных примесей с помощью импульсной стримерной короны с учетом дискретного по времени и пространству характера образования реагентов, а также реализация модели в программном комплексе РАДИКАЛ. Дискретность по времени связана с многоимпульсным воздействием на газ, находящимся в разрядной камере, а неоднородность по пространству возникает из-за неравномерного заполнения разрядного объема каналами-стримерами. Для описания такой неоднородности вводится доля объема, занятая стримерами, которая определяется энергетическими и геометрическими параметрами системы.

Состав газа находится из решения дифференциальных уравнений, в которых учитывается диффузионное расплывание стримерных следов. Приближенный способ вычисления начальных концентраций компонентов в стримерном канале основан на введении G -факторов. G -фактор определяет количество частиц определенного сорта, возникших из молекул фонового газа в стримере, на 100 эВ введенной в газ электрической энергии. Построение в процессе счета диаграмм ведущих реакций, определяющих поведение тех или иных компонентов в разные моменты времени очистки позволяют проводить детальный кинетический анализ.

В разделе 3.2 предлагается численная модель, способная описать весь рабочий цикл химического реактора сжатия, аналога дизельного двигателя с гомогенной смесью на природном газе. Полный цикл работы реактора учитывает всасывание воздушно-топливной смеси, сжатие, активацию смеси внешним источником, воспламенение, горение и выброс продуктов сгорания. Ключевым элементом модели является адекватное описание химических превращений, происходящих в реакторе, и учет выделения и поглощения тепла в результате химических реакций.

Модель химического реактора сжатия с включением системы физико-химических процессов, описывающих активацию топливно-воздушной смеси внешним источником, важна для

анализа возможности управления процессом горения с целью получения заданных характеристик (температура, давление, мощность) и состава продуктов сгорания. Источником химически активных частиц от внешнего источника может быть определенное легкоразлагаемое вещество или электрический разряд.

Предложен оригинальный способ описания воздействия импульсным стримерным разрядом через активацию разрядом потока небольшой массы газа, инжектируемую через специальный порт. Описание способа получения состава и температуры активированной разрядом массы газа будет дано в Главах 7 и 8. Оно зависит от решаемой проблемы.

Для тестирования численной модели были использованы экспериментальные результаты конверсии природного газа с различными добавками в реальном реакторе химического сжатия на основе дизельного двигателя опытной установки «Синтоп 1» ОИВТ РАН. Расчетные предельно минимальные значения температуры подогрева разных горючих смесей при фиксированном коэффициенте избытка окисления для стабильного воспламенения были такие же, как установлены в эксперименте. Сравнение с экспериментом также проводилось на основе получаемых индикаторных диаграмм давления, а также измерений концентраций основных компонентов продуктов сгорания (CO и H_2) и вырабатываемой мощности. Выполнен кинетический анализ процесса получения синтез-газа (CO и H_2) в химическом реакторе сжатия: исследовано влияние начального состава температуры исходной смеси на состав продуктов сгорания; изучено влияние добавки водяного пара в начальную смесь на конечные продукты и др.

Глава 4 ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА И СЕРЫ В ГАЗОФАЗНОМ ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

4.1 Удаление NO_x из продуктов сгорания метана

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в работах [8,91,111,350].

В этом разделе приводятся результаты численного расчета конверсии оксидов NO из продуктов сгорания метана, полученные с использованием модели газофазного химического реактора для удаления токсичных примесей (см. Главу 3). Цель работы была в том, чтобы определить состав газа на выходе из устройства в зависимости от электрической энергии, вложенной в газ за время пребывания в разрядной камере. В качестве базового был принят следующий вариант состава смеси: соотношение концентраций основных компонентов продуктов сгорания – $(0.5\% \text{O}_2 + 71\% \text{N}_2 + 19\% \text{H}_2\text{O} + 9.5\% \text{CO}_2)$, содержание CO – 10^{-5} , содержание NO варьировалось. Температура газа принималась равной $T=360$ К. Задавались следующие параметры стримерного разряда: частота следования импульсов $f=100$ Гц; энергозатраты за один импульс в разрядную камеру $W_{dc}=4 \cdot 10^{-5}$ Дж/см³, энергия, введенная в единицу объема стримера и затраченная на образование активных компонентов, $w_{st}=2 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³; радиус стримера $r_{st}=0.025$ см. В расчетах использовался коэффициент диффузии $D=0.3$ см²/с. Указанный режим примерно соответствует условиям эксперимента [37].

Таблица 4.1.1 Концентрации активных компонентов, наработанных в стримере

№	Компонент	Концентрация, см ³	Символ	№	Компонент	Концентрация, см ³	Символ
1	O	$0.7382 \cdot 10^{14}$	O	13	H_2^+	$0.2371 \cdot 10^{12}$	+H2
2	H ₂	$0.1209 \cdot 10^{14}$	H2	14	H_2O^+	$0.6876 \cdot 10^{14}$	+H2O
3	OH	$0.5619 \cdot 10^{14}$	OH	15	OH^+	$0.2252 \cdot 10^{14}$	+OH
4	H	$0.5619 \cdot 10^{14}$	H	16	C^+	$0.8298 \cdot 10^{12}$	+C
5	N	$0.1657 \cdot 10^{15}$	N	17	CO^+	$0.6046 \cdot 10^{13}$	+CO
6	O^+	$0.4691 \cdot 10^{13}$	O	18	N^+	$0.6116 \cdot 10^{14}$	+N
7	$\text{O}_2(^1\Delta_g)$	$0.4799 \cdot 10^{11}$	O2(d)	19	CO_2^+	$0.2655 \cdot 10^{14}$	+CO2
8	O_2^+	$0.1290 \cdot 10^{13}$	+O2	20	N_2^+	$0.2012 \cdot 10^{15}$	+N2
9	e^-	$0.4158 \cdot 10^{15}$	-e	21	N_2^*	$0.2570 \cdot 10^{14}$	N2#
10	O^-	$0.1247 \cdot 10^{11}$	-O	22	$\text{N}(^2D)$	$0.7844 \cdot 10^{14}$	N(2D)
11	$\text{O}(^1D)$	$0.1402 \cdot 10^{13}$	O(D)	23	$\text{N}(^2P)$	$0.2615 \cdot 10^{14}$	N(2P)
12	H^+	$0.2252 \cdot 10^{14}$	+H	24	O^*	$0.1122 \cdot 10^{12}$	O#

Концентрации активных компонентов, наработанных стримером, вычислены согласно уравнению (3.1.1), (Глава 3, раздел 3.1.2) и приведены в таблице 4.1.1 для $E/N=150$ кВ/см. В таблице указаны символы, принятые в литературе, и используемые в программе. Приведенные в таблице концентрации являлись начальными условиями для системы дифференциальных уравне-

ний. Для каждого импульса тока начальные концентрации были одинаковыми. Моделирование удаления NO было проведено с помощью программы РАДИКАЛ (см. Главу 3, раздел 3.1.3). Используемые рабочие файлы содержали 93 компонента и 636 реакций.

4.1.1 Особенности химической кинетики удаления NO_x в коронном разряде

Сначала обсудим изменение концентраций компонентов в следе стримера после одного импульса. Прежде всего отметим стадию, следующую непосредственно после окончания импульса тока. Это малые времена $t < 10^{-5}$ - 10^{-4} с, когда диффузия еще не существенна, и реакции протекают практически в постоянном объеме. Эта стадия характеризуется большой концентрацией активных компонентов и высокой интенсивностью процессов. На рисунке 4.1.1 представлены концентрации некоторых радикалов и заряженных компонентов в следе стримера для первого импульса. Видно, что процессы с участием активных частиц проходят и практически заканчиваются на начальной стадии.

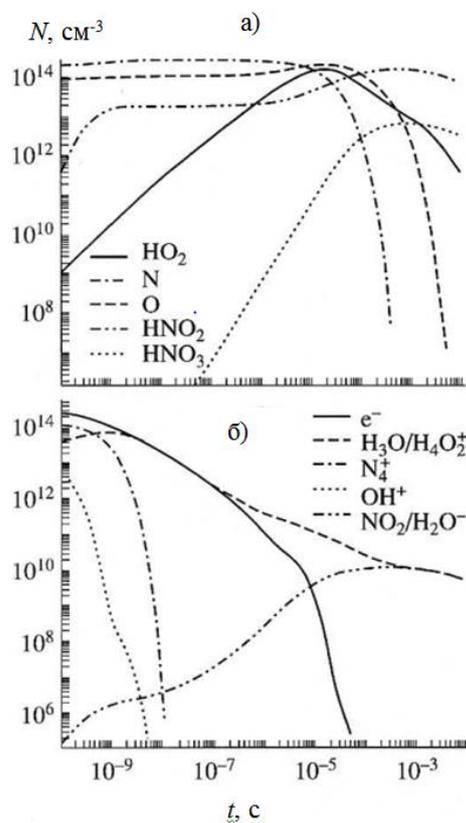


Рисунок 4.1.1 Изменение концентраций компонентов в расширяющемся следе стримера после первого импульса тока [91].

Иную зависимость с ярко выраженным экстремумом имеют компоненты, появляющиеся при взаимодействии активных частиц и компонентов продуктов сгорания. К ним относятся представленные на рисунке 4.1.1 компоненты $\text{NO}_2^-/\text{H}_2\text{O}$, HO_2 , HNO_3 и др. Изменение концентрации озона дано на рисунке 4.1.2,а. На начальной стадии O_3 нарабатывается в

стримерном следе, что представлено на графике растущей частью кривой. Далее активные частицы исчезают, наработка O_3 прекращается и концентрация O_3 падает, в основном, вследствие реакции с оксидом азота и диффузионного расширения следа. В целом за импульс концентрация озона в реакторе растет.

Аналогичные процессы определяют кинетику NO , рисунок 4.1.2,б, отличие заключается в ненулевой начальной концентрации NO в фоновом газе. На начальной стадии уменьшение концентрации NO в следе происходит за счет взаимодействия NO со стримерными компонентами. После завершения этих процессов основной реакцией в удалении окисла азота является реакция с озоном (рисунок-диаграмма 4.1.3, реакция 304). Диффузия выравнивает концентрации в следе и фоновом газе. Это приводит к росту концентрации NO в следе и появлению минимума на кривой. В целом за импульс содержание NO в газе уменьшается.

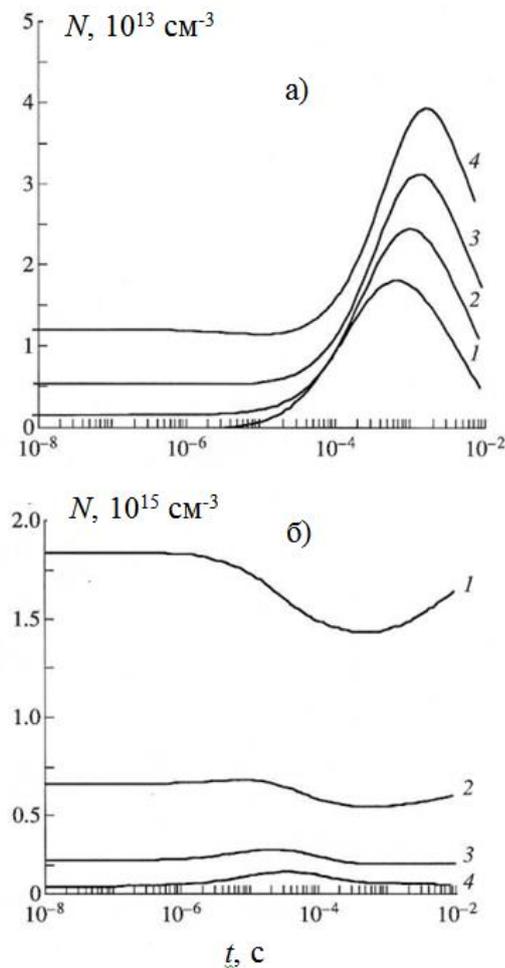


Рисунок 4.1.2 Изменение во времени концентраций O_3 – а) и NO – б) в следе стримера после 1 - 1-го, 2 - 201-го, 3 - 401-го и 4 - 601-го импульсов [91].

Pulse 1

Concentration, $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$	1.8	1.8	1.7	1.5	1.4	1.6	
345 $\text{O}_2 \star \text{HNO} \Rightarrow \text{NO} \star \text{HO}_2$				6--543-----			0.284·10 ¹³
235 $\text{HNO} \star \text{OH} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} \star \text{NO}$			54--3--4-54-5---				0.366·10 ¹³
194 $\text{H} \star \text{NO}_2 \Rightarrow \text{OH} \star \text{NO}$			43--2--3---4---				0.491·10 ¹³
148 $\text{NO}_2 \star \text{O} \Rightarrow \text{NO} \star \text{O}_2$				65-42-----			0.909·10 ¹³
86 $\text{N}(2\text{P}) \star \text{O}_2 \Rightarrow \text{NO} \star \text{O}$		1-----2-----6					0.206·10 ¹⁴
222 $\text{OH} \star \text{N} \Rightarrow \text{H} \star \text{NO}$		2-----1-----257					0.320·10 ¹⁴
637 $\text{NO} \Rightarrow \text{diffusion}$			54-321-----				0.329·10 ¹⁵
---Sign dn/dt						+++++	-.188·10 ¹⁵
112 $\text{N} \star \text{NO} \Rightarrow \text{N}_2 \star \text{O}$		1-----2-3-4-					-.264·10 ¹⁵
242 $\text{NO} \star \text{OH} \star \text{M} \Rightarrow \text{HNO}_2 \star \text{M}$		2-----1-----2-----3--3					-.197·10 ¹⁵
107 $\text{NO}_2 \star \text{M} \Rightarrow \text{NO} \star \text{O} \star \text{M}$		5-----4-3-----2-1-----34--					-.104·10 ¹⁵
199 $\text{HO}_2 \star \text{NO} \Rightarrow \text{OH} \star \text{NO}_2$			6-5-4-----3-----1-----2-2				-.192·10 ¹⁴
277 $\text{H} \star \text{NO} \star \text{M} \Rightarrow \text{HNO} \star \text{M}$		4-----5-4-----5-----					-.739·10 ¹³
304 $\text{NO} \star \text{O}_3 \Rightarrow \text{NO}_2 \star \text{O}_2$					4-----3---21-1		-.735·10 ¹³
118 $\text{N}(2\text{P}) \star \text{NO} \Rightarrow \text{N}_2\# \star \text{O}$		3-----45-6					-.618·10 ¹³
		-7	-6	-5	-4	-3	-2 log(t)

Pulse 601

Concentration, $10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$	1.4	1.5	1.9	0.2	0.15	0.14	
84 $\text{N} \star \text{O}_2 \Rightarrow \text{NO} \star \text{O}$			7-6-----				0.176·10 ¹³
114 $\text{NO} \star \text{M} \Rightarrow \text{N} \star \text{O} \star \text{M}$		6-----5-----					0.448·10 ¹³
58 $\text{N} \star \text{NO}_2 \Rightarrow \text{NO} \star \text{NO}$		4-----3-2---32-----					0.178·10 ¹⁴
148 $\text{NO}_2 \star \text{O} \Rightarrow \text{NO} \star \text{O}_2$		5-----4---3-1-----					0.246·10 ¹⁴
86 $\text{N}(2\text{P}) \star \text{O}_2 \Rightarrow \text{NO} \star \text{O}$		1-----23-----46					0.263·10 ¹⁴
194 $\text{H} \star \text{NO}_2 \Rightarrow \text{OH} \star \text{NO}$		2-----1-2-----3-4-----3---					0.430·10 ¹⁴
222 $\text{OH} \star \text{N} \Rightarrow \text{H} \star \text{NO}$		3-----21-----23---4					0.808·10 ¹⁴
---Sign dn/dt						+++++	0.745·10 ¹³
112 $\text{N} \star \text{NO} \Rightarrow \text{N}_2 \star \text{O}$		1-----24-7					-.152·10 ¹⁵
242 $\text{HO} \star \text{OH} \star \text{M} \Rightarrow \text{HNO}_2 \star \text{M}$		2-----3---43-45---4--					-.269·10 ¹⁴
107 $\text{NO}_2 \star \text{M} \Rightarrow \text{NO} \star \text{O} \star \text{M}$		5-----4-3-----2-1-2-34-5 2					-.186·10 ¹⁴
637 $\text{NO} \Rightarrow \text{diffusion}$			4-----32-1-----				-.165·10 ¹⁴
304 $\text{NO} \star \text{O}_3 \Rightarrow \text{NO}_2 \star \text{O}_2$				5-6-5-43-2-----			-.208·10 ¹³
199 $\text{HO}_2 \star \text{NO} \Rightarrow \text{OH} \star \text{NO}_2$			5-----6-5-4-3-----				-.199·10 ¹³
		-7	-6	-5	-4	-3	-2 log(t)

Рисунок 4.1.3 Ведущие реакции в кинетике NO после 1-го и 601-го импульсов в следе стримера [91].

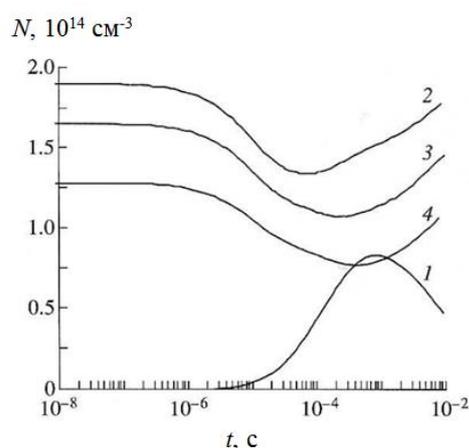


Рисунок 4.1.4 Изменение концентраций NO_2 в следе стримера после разных импульсов. 1 - 1-го, 2 - 201-го, 3 - 401-го, 4 - 601-го [91].

Примером более сложной зависимости служит временной ход концентрации NO_2 , рисунок 4.1.4. При малых энерговкладах (небольшое количество импульсов) в следе стримера происходит

конверсия NO в NO₂, и далее продукты реакций перемешиваются с остальным газом. Концентрация NO₂, как и в случае O₃, проходит через максимум, а за импульс происходит наработка NO₂. По мере роста энерговыклада содержание NO₂ в фоновом газе растет, а NO падает. При некотором соотношении этих концентраций начинаются обратные процессы конверсии NO₂ в NO. В этом случае сначала в следе стримера проходит развал NO₂ (нижняя часть диаграммы 4.1.5), а далее его концентрация увеличивается за счет диффузионного перемешивания (процесс 637, рисунок-диаграмма 4.1.5), начиная с момента времени $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ с. Графики концентраций, как и в случае NO, имеют минимум, а в целом за импульс содержание NO₂ в газе уменьшается.

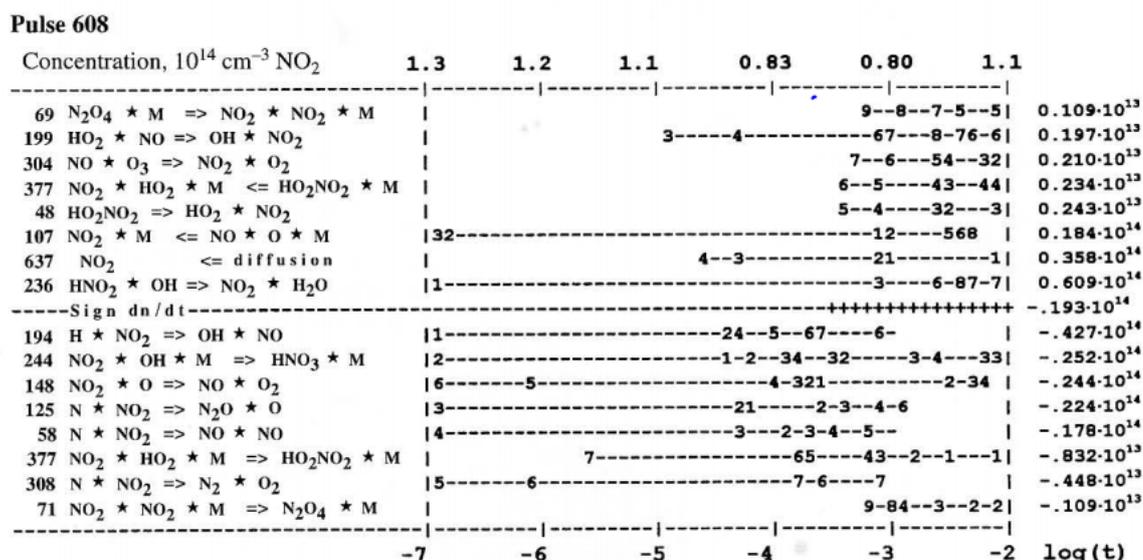


Рисунок 4.1.5 Ведущие реакции в кинетике NO₂ после 608-го импульса в следе стримера [91]

Подробная информация о процессах, формирующих кинетику NO, N, O и NO₂, представлена на диаграммах, вырабатываемых в процессе счета и показанных на рисунках 4.1.3, 4.1.5, 4.1.6. Описание такого рода диаграмм дается в Главе 3, раздел 3.1.3. На диаграмме рисунка 4.1.3 представлены процессы, формирующие кинетику NO. Видно, что реакции с N, O и OH вносят основной вклад в убыль NO. Это следует также из рисунков 4.1.1,а и 4.1.2,б: уменьшение NO происходит в течение времени порядка 10^{-4} с, когда концентрация атомов велика. После этого интервала концентрации N и O падают, а концентрация NO в следе растет за счет диффузии (в первом импульсе). Атомы H и N(²D) также оказывают заметное влияние на кинетику NO.

Аналогичные диаграммы даны на диаграммах 4.1.5 и 4.1.6. для NO₂, N и O. Обратим внимание на то, что диаграммы на рисунке 4.1.6 приведены лишь для начальной стадии расширения следа. Диаграммы, также как и графики, даны до момента усреднения всех концентраций по объему радиуса R_{ef} к приходу каждого последующего импульса.

Отметим важную роль процесса тушения возбужденного атома азота N(²D) водой (реакция 635 на рисунке 4.1.6, при $T=300$ К константа тушения равна $2.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{c}$ [351]). Если не

учитывать этот процесс, то концентрация $N(^2D)$ в газе будет высокой и последующие реакции $N(^2D)$ с O_2 могут наработать значительное количество NO (до 10 ppm в каждом импульсе), что исключает разумное описание экспериментальных результатов.

Pulse 1		2.1	2.5	2.8	2.8	2.7	1.6	
Concentration, $10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ N}$								
625	$+N_3 \star NO \Rightarrow +NO \star N \star N_2$	3--					0.320·10 ¹²	
424	$+N \star H_2O \Rightarrow +H_2O \star N$	12----					0.379·10 ¹⁴	
635	$N(2D) \star H_2O \Rightarrow N \star H_2O$	21-----					0.856·10 ¹⁴	
---Sign dn/dt---		+++++						-.659·10 ¹³
112	$N \star NO \Rightarrow N_2 \star O$			1-----			-.108·10 ¹⁵	
222	$OH \star N \Rightarrow H \star NO$			2-----			-.165·10 ¹⁴	
63	$N_2 \star M \Leftarrow N \star N \star M$			3-----			-.111·10 ¹³	
114	$NO \star M \Leftarrow N \star O \star M$				5-----	4----	-.593·10 ¹²	
278	$H \star N \star M \Rightarrow NH \star M$			4-----		5----	-.515·10 ¹²	
		-10	-9	-8	-7	-6	-5 log(t)	

Pulse 1		0.92	1.0	1.1	1.1	1.3	2.0	
Concentration, $10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ O}$								
101	$+CO_2 \star -e \Rightarrow CO \star O$	5---4-3-5---7					0.101·10 ¹³	
3	$OH \star OH \Rightarrow O \star H_2O$			76--5-----		4---3	0.245·10 ¹³	
13	$O(D) \star N_2 \Rightarrow O \star N_2$	4-3-2-----46					0.324·10 ¹³	
98	$+O \star H_2O \Rightarrow +H_2O \star O$	234-589					0.327·10 ¹³	
118	$N(2P) \star NO \Rightarrow N_2 \star O$			865--3-----		4	0.584·10 ¹³	
544	$N_2 \star CO_2 \Rightarrow CO \star O \star N_2$	32--1-----2354				5--5	0.116·10 ¹⁴	
541	$+N_3 \star O_2 \Rightarrow +NO \star O \star N_2$	1---3-8					0.177·10 ¹⁴	
86	$N(2P) \star O_2 \Rightarrow NO \star O$			7-5-432-----		2	0.194·10 ¹⁴	
112	$N \star NO \Rightarrow N_2 \star O$			*96-3-2-1-----		1	0.108·10 ¹⁵	
---Sign dn/dt---		+++++						0.131·10 ¹⁵
143	$O \star OH \Rightarrow H \star O_2$			1-----		1	-.176·10 ¹⁴	
137	$O \star HO_2 \Rightarrow OH \star O_2$					4---3-2---2	-.960·10 ¹³	
107	$NO_2 \star M \Leftarrow NO \star O \star M$			2-----		3---3	-.493·10 ¹³	
144	$OH \star O \star M \Rightarrow HO_2 \star M$			3-----		4---4	-.351·10 ¹³	
157	$O_2 \star O \star N_2 \Rightarrow O_3 \star N_2$					5-----5	-.999·10 ¹²	
		-10	-9	-8	-7	-6	-5 log(t)	

Рисунок 4.1.6 Ведущие реакции в кинетике атомов N и O после 1-го импульса в следе стримера [91]

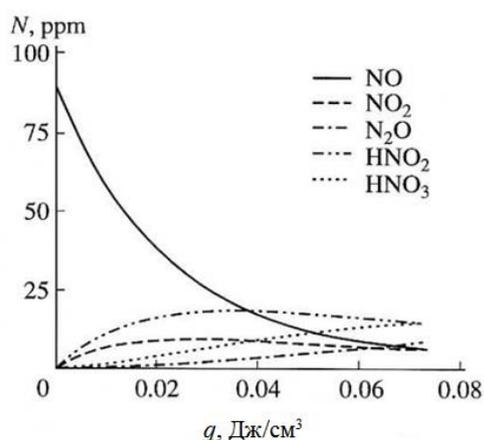


Рисунок 4.1.7 Конверсия NO в азотосодержащие соединения после воздействия большого числа импульсов; начальная концентрация NO - 90 ppm [91]

Пример расчета большой последовательности импульсов приведен на рисунке 4.1.7. Степень конверсии NO в другие соединения следующая: кислоты HNO_2 и HNO_3 (35%), NO_2 (10-

15%), N_2O (10-15%) и в нетоксичные соединения, включая N_2 (30-40%). Удалить до конца все оксиды азота практически невозможно, так как это требует больших энергозатрат. На стримерной стадии всегда будут нарабатываться электронным ударом атомы N , $N(^2D)$ и $N(^2P)$, их взаимодействие с O_2 и CO_2 будет приводить к наработке NO .

На рисунке 4.1.8 дается сопоставление расчетов с экспериментальными данными [37] по удалению NO из продуктов сгорания метана. Состав продуктов сгорания приведен выше. Начальная концентрация NO равнялась 45 и 90 ppm при $T=360$ К и 165 ppm при $T=390$ К. Средний энерговклад в разрядную камеру составлял $W_{dc}=1.2 \cdot 10^{-5}$ Дж/см³ при частоте следования импульсов $f=100-300$ Гц. Удельная энергия, затраченная на образование активных компонентов, w_{st} , принималась равной $2 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³. Параметр b , определяющий долю энергии разряда, затраченную на производство активных компонентов, находился из условия совпадения расчетных и экспериментальных данных. Наилучшее согласие получено при $b=0.35$, в этом случае полный удельный энерговклад в стример $W_{st}=w_{st}/b=5.7 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³. Таким образом, задаваясь величиной w_{st} и используя один подгоночный параметр b , удается описать конверсию NO во всей серии экспериментов.

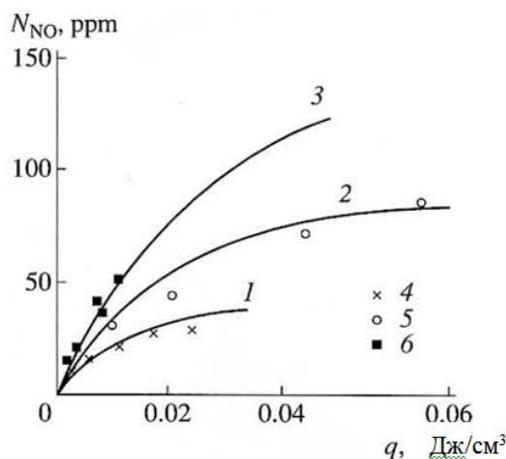


Рисунок 4.1.8 Зависимость степени удаления NO от среднего энерговклада для разных начальных концентраций NO . Точки - экспериментальные данные [37], кривые - расчет.
1,4 - 45 ppm, 2,5 - 90 ppm, 3,6 - 165 ppm [91]

В этих экспериментах цена удаления одной молекулы велика и зависит от начальной концентрации NO . Если определять цену удаления по начальному наклону кривой, то для 165 ppm это будет примерно 70 эВ/молекула, для 90 ppm - 90 эВ/молекула, для 45 - 130 эВ/молекула. Если оценивать цену удаления по полному энерговкладу, то, например, для 90 ppm эта величина возрастет до 240 эВ/молекула.

4.1.2 Влияние различных параметров на конечный результат конверсии

Расчетная модель включает большой набор параметров. Важнейшие из них следующие: средний удельный энергозатрат в газ за один импульс W_{dc} , удельный энергозатрат в стримерный канал W_{st} , частота следования импульсов f . Кроме того, некоторая неопределенность существует в определении коэффициента диффузии и радиуса стримера. Для выявления зависимости результатов от указанных параметров потребовалось проведение дополнительных расчетов. Они показали, что в интервалах изменения параметров: $f = 100-500$ Гц, $D=0.1-1$ см²/с, $W_{dc}=1.2 \cdot 10^{-5}-10^{-4}$ Дж/см³ и $r_{st} = 0.01-0.05$ см, степень удаления NO из продуктов сгорания зависит в основном от двух величин: от начальной концентрации NO и от полного удельного энергозатрата q в газ, где $q = W_{dc}N_p$ и N_p - число импульсов.

Влияние температуры газа оказалось более существенным. Проведено сравнение экспериментальных и расчетных результатов по удалению NO при начальной концентрации 90 ppm и $T=360$ и 450 К. Остальные параметры оставались неизменными. Оказалось, что при более высоких T для удаления NO требуются большие энергозатраты. Это связано с дополнительной наработкой NO в реакциях 194 и 222 (рисунок 4.1.3, импульс 601), константа скорости которых увеличивается с ростом температуры. В то же время константа скорости реакций 242 и 107, в которых происходит убыль NO, уменьшаются. В результате с увеличением T энергетическая цена удаленной молекулы NO возрастает.

Важными для описания процессов очистки оказались параметры W_{st} и b . Параметр b определяет долю от W_{st} , идущую на образование первичных активных компонентов. Введение этого параметра обусловлено упрощенным способом вычисления концентраций активных компонентов в стримере (на основе G -факторов). При возможности проведения самосогласованных расчетов распространения стримера необходимость в этом параметре отпадает, и концентрации указанных компонентов могут определяться непосредственно из расчетов. Однако, данные о концентрациях, полученные по разным моделям расчета стримера из литературных источников, могут значительно отличаться друг от друга.

Ввиду указанной неопределенности были проведены варианты расчетов для различных значений W_{st} и сравнивались энергозатраты, т.е. величины $q = W_{dc}N_p$, необходимые для удаления одинаковых концентраций NO. В вариантах с большим значением W_{st} (значение W_{st} ограничено сверху, так как получаемая при этом концентрация электронов не должна превышать величину порядка 10^{15} см⁻³) потребовались большие энергозатраты. Объясняется это нелинейностью химических процессов в следе стримерного канала. Возникающие в нем активные частицы взаимодействуют не только с компонентами фонового газа, но и между собой (например, реакции 222 и 143, рисунок 4.1.6). Это приводит к потерям активных частиц. С ростом W_{st} возрастают концентрации активных компонентов в стримере, увеличиваются их потери и требуются большие

энерговклады для удаления одинакового количества NO. Варьирование параметра b показало, что с его увеличением уменьшаются энергозатраты на удаление NO. Этот вывод очевиден, поскольку большая часть подводимой энергии идет на образование активных компонентов. При отклонении W_{st} от принятого основного значения вновь добиться согласия с экспериментом оказалось возможным путем подбора нового значения b .

Не исключено, что выбор соответствующей пары W_{st} и b зависит от конкретной экспериментальной установки и определяется параметрами разрядной цепи. От организации разряда и величины приложенного напряжения зависят длительность импульса тока и крутизна его фронта. Это, в свою очередь, влияет на длину стримерных каналов и плотность заполнения ими объема разрядной камеры. Таким образом, хотя предлагаемая модель взаимодействующих каналов позволяет выявить основные процессы, вопрос определения исходного состава плазмы стримерных каналов в рамках модели точно не решается. Поэтому при описании экспериментальных данных, по-видимому, потребуется адаптация модели к конкретной установке путем подбора обсуждаемых здесь параметров. Этот вопрос требует последующего более детального изучения.

В заключение этого раздела необходимо обсудить некоторые вопросы, связанные с нелинейными процессами, вызванными химическими реакциями, а также сравнить предложенную модель с другими более простыми способами описания процессов удаления оксидов.

Усредненные по объему разрядной камеры концентрации активных частиц малы, и, казалось бы, все процессы должны быть линейными относительно этих концентраций. Однако первые измерения показали, что энергетическая цена удаления одной молекулы NO зависит от начальной концентрации NO и возрастает с увеличением энерговклада в газ. Это означает, что активные компоненты имеют интенсивные каналы взаимодействия не только с основными компонентами продуктов сгорания, но и с малыми примесями, имевшимися в газе (например, NO) или возникшими в нем (например, NO₂, O₃ и др.). По мере увеличения энерговклада изменяются концентрации этих промежуточных компонентов, а, следовательно, меняется взаимодействие активных компонентов с фоновым газом. В этом случае для оценки энергозатрат на удаление вредных примесей нельзя использовать результаты, полученные для одного импульса в исходных продуктах сгорания.

Усложнение расчетной модели взаимодействующих каналов связано с учетом многоимпульсного воздействия. В известных моделях стримерные каналы не рассматривались и энерговклад принимался однородным по объему. В наиболее простых вариантах импульсное воздействие заменяется непрерывным по времени, т.е. в расчетах используется удельная мощность энергоподвода W_{dcf} , а не W_{dc} . Такие модели в некотором приближении отражают упомянутые выше изменения состава фонового газа и энергетической цены удаления оксидов.

Предложенная модель учитывает как многоимпульсный характер воздействия, так и наличие узких каналов энергоснабжения. Объем каналов составляет менее 1% от объема разрядной камеры, и возмущение газа в них уже нельзя считать малым. Даже при небольших средних энерговкладах в газ в каналах идут процессы, приводящие к значительному изменению концентраций малых компонентов фонового газа (рисунки 4.1.2, 4.1.4). Кроме того, в каналах активные частицы взаимодействуют между собой, что вызывает их гибель и уменьшает эффективность очистки. Все указанные явления в принципе нельзя учесть в рамках моделей с распределенным по пространству или по времени энерговкладом.

4. 2 Сравнительное моделирование удаления NO_x и SO_2 из загрязненных газов с использованием импульсно-периодических коронного и барьерного разрядов

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в работах [89,90,92,252,353-357].

Чтобы определить области наилучшего использования диэлектрического барьерного и коронного разрядов и оптимизировать процессы очистки, необходимо провести сравнение эффективности этих типов разрядов с учетом характерных особенностей каждого из них, чтобы полноценно использовать свойства каждого. Подробно об особенностях моделирования конверсии токсичных компонентов с использованием этих разрядов написано в Главе 1, раздел 1.3.

Обычно сравнение результатов проводится между измерениями и моделированием. Однако в этом разделе удаление токсичных примесей сравнивается для разных реакторов путем моделирования при одинаковом газовом составе и температурных условиях. Эти реакторы имели ярко выраженные свойства коронного или барьерного разряда (частота следования импульсов, доля объема реактора, заполненного стримерами, напряженность электрического поля и т. д.) [37, 92,132,133]. Экспериментальные данные, полученные ранее на этих установках, сравнивались с некоторыми результатами моделирования для импульсных коронных [91,92] и барьерных [90,358] разрядов. Целью этой работы было сравнение эффективностей использования энергии для удаления токсичных примесей с помощью этих разрядов и выявление основных отличий процесса очистки. Здесь сравниваются результаты работ [37,90-92,358,] и новые расчеты для аналогичного экспериментального оборудования и начальных условий, представленных в работе [89].

Моделирование основывалось на приближенной математической модели плазменной очистки выхлопных газов, описанной в Главе 3, раздел 3.1. Была принята во внимание пространственная неоднородность параметров газа, связанная с наличием большого количества стримерных или микрозарядных каналов в разрядной камере и последовательности разрядных импульсов. Эта модель была разработана для стримерных коронных разрядов и показала хорошее

согласие между экспериментальными данными и результатами моделирования. Этот подход был также применен к процессу удаления NO в барьерном разряде [90,358], поскольку коронный и барьерный разряды имеют похожую стримерную природу. В обоих разрядах из-за сильного электрического поля ($E=50-150$ кВ/см) в «головке» стримера (коронный разряд) или в канале микрозаряда (барьерный разряд) генерируются электроны с большой энергией, которые производят, в свою очередь, активные компоненты. Эти компоненты инициируют последовательность химических реакций с участием молекул фоновых газа и токсичных примесей.

Сравнительное моделирование воздействия разрядов проводилось с использованием одних тех же начальных условий (температуры, давления и исходного состава основного газа и токсичных примесей) и с учетом особенных характеристик разряда, взятых из экспериментов [37, 92,132,133], таких как удельная энергия за импульс W_{dc} и полная вложенная энергия. Некоторые величины: удельная энергия в стримере или микрозаряде W_{st} и часть этой энергии, затраченная на производство активных частиц b , а также доля объема реактора, заполненного стримерами или микрозарядами F_0 , были приняты в качестве параметров, установленных для используемой численной модели. Расчеты проводились при постоянной температуре, начальном радиусе стримера (канала микрозаряда) $r_{st}=0.025$ см и коэффициента диффузии $D=0.3$ см²/с.

При моделировании были учтены некоторые различия в параметрах разряда, таких как F_0 , частота повторения импульсов f , электрическое поле E в канале микрозаряда или «головке» стримера и удельная энергия W_{st} . Обычно коронный разряд имеет довольно небольшую величину $F_0 = 10^{-4}-10^{-3}$ [34] по сравнению с барьерным разрядом и $f = 1-500$ Гц. Барьерный разряд имеет большую величину $F_0 \sim 10^{-2}$ [79], зазор между электродами заполнен многочисленными случайно расположенными микрозарядами, и $f=1-20$ кГц. В результате моделирования было обнаружено (см., например, [359]), что барьерный разряд в отличие от коронного разряда [68] демонстрирует более плавное временное изменение электрического поля в каждой точке канала микрозаряда. В микрозаряде электрическое поле воздействует на основной газ в течение нескольких десятков наносекунд. Поскольку в нашей работе [90] было показано, что конверсия NO_x для условий экспериментов [132,133] слабо меняется в диапазоне 25-100 кВ/см, то для задачи сравнения эффективности обоих типов разрядов расчеты удаления оксидов токсичных примесей в барьерном разряде были проведены для среднего электрического поля $E=50$ кВ/см. Эта величина была выбрана в соответствии с расчетом электрического поля [360] для реактора, который был аналогичен конфигурации реактора [132]. В импульсном коронном разряде максимум электрического поля в «головке» стримера принимался равным 150 кВ/см для воздуха и 200 кВ/см - для дымовых газов [69]. Значение эффективного электрического поля в наших расчетах было принято равным 150 кВ/см в выхлопных газах дизельного двигателя и в продуктах сгорания

метана, поскольку «головка» стримера воздействует на элемент газа в течение всего $\sim 10^{-10}$ с [65]. После этого в объеме газа начинаются плазмохимические, а затем и диффузионные процессы. Поскольку величины F_0 и E различны в обоих типах разрядов, значения W_{st} в коронном и барьерном разрядах также различаются. Моделирование проводилось с использованием только газофазных реакций, определяющих конверсию NO_x , N_yO_x , SO_2 , CO и CH_2O . Численная модель решения уравнений химической кинетики описаны в Главе 3, раздел 3.1.3. Список химических реакций и веществ выбирались из собственной базы данных в зависимости от состава основного газа и токсичных примесей (см. Главу 2).

4.2.1 Типы реакторов

Моделирование проводилось для экспериментов с использованием реакторов с импульсным коронным разрядом [37,92] и диэлектрическим барьерным разрядом [132,133,360]. Были рассмотрены три отдельные экспериментальные системы, отличающиеся по своим параметрам.

1. Реактор на основе коронного импульсного разряда, реактор I.

Этот реактор использовался для окисления NO в дымовых газах сгорания метана [37]. Моделирование некоторых экспериментальных данных было представлено в разделе 4.1 и в работах [91,111]. В камере длиной 300 см электрод из нержавеющей проволоки был окружен коаксиальным цилиндрическим электродом с внутренним диаметром 20 см. Диаметр проволочного электрода составлял 1.5 мм. Источником импульса являлся лазерный источник питания LGI-505 с выходным напряжением от ± 30 до ± 65 кВ. Импульс напряжения имел время нарастания 50 нс и ширину импульса 200 нс на половине максимуме. Максимальная полученная энергия составляла 0.3 Дж за импульс при частоте повторения импульсов 100 Гц. Максимальная частота повторения импульсов достигала 1100 Гц, при этом максимальная средняя вложенная мощность составляла 260 Вт. Видимый радиальный размер распространения стримера был менее 5 см. Полная вложенная энергия в эксперименте - 0.07 Дж/см^3 . Большая часть энергии вводилась в объем в начальные 100 нс. Время пребывания в реакторе при различных экспериментах составляло от 11- 40 с. NO измеряли с помощью хемилюминесцентного анализатора серии 344GH.

2. Реактор на основе коронного импульсного разряда, реактор II.

Эксперименты по определению эффективности удаления NO_x и SO_2 из загрязненного воздуха были проведены в реакторе, описанном в работе [92]. Там же дано сравнение расчетов и некоторых экспериментальных результатов. Реактор представлял собой стальную трубу диаметром 6 см и длиной 70 см. Центральный электрод из нержавеющей стали имел диаметр 0.25 мм. Положительные наносекундные импульсы подавались на коронирующий проволочный электрод с частотой повторения импульсов до 500 Гц и амплитудой 15 кВ. Для генерации быстро

нарастающих импульсов использовался простой искровой разрядник. Импульсы напряжения имели время нарастания 20 нс. Энерговклад в газ за один импульс рассчитывался путем интегрирования произведения напряжения разряда и тока в течение 250 нс. Типичная средняя мощность разряда была равна 8 Вт. Полная энергия, вложенная в газ, достигала 0.07 Дж/см^3 . Концентрация SO_2 измерялась анализатором 40-Термоэлектрон, а концентрация NO_x определялась анализатором NA 510-2. Для измерения NO_2 использовалось его предварительное каталитическое разложение.

3. Реактор на основе диэлектрического барьерного разряда, реактор III.

Реактор использовался для исследования удаления NO и N_yO_x из выхлопных газов дизельного двигателя. Некоторые результаты расчетов и сравнение с экспериментом представлены в [90,358]. Эксперименты проведены в институте физики низкотемпературной плазмы (Грайсфальд, Германия, [132,360]). Плазменный реактор состоял из двух металлических цилиндров длиной 35 см. Внутренний цилиндр диаметром 5 мм был покрыт диэлектриком. Расстояние между диэлектриком и внешним металлическим электродом равнялось 0.5 мм. Синусоидальное напряжение, подаваемое с частотой 10 кГц, имело амплитуду 6 кВ. Энергия, вкладываемая в газ за один период, составляла $8.94 \cdot 10^{-4}$ Дж, а полная энергия - 0.54 Дж/см^3 . Разрядный импульс возникал при достижении максимума амплитуды напряжения, как при положительной, так и при отрицательной полярности электродов. Интервал между двумя последовательными разрядными импульсами равнялся $5 \cdot 10^{-5}$ с. Расход газа через реактор был равен 1 л/мин при давлении 1 бар. Температура газа поддерживалась на уровне 60°C благодаря постоянному водяному охлаждению реактора. Газ в реакторе находился 0.35 с. Конечные концентрации NO и N_yO_x при комнатной температуре измерялись через 2 с после прохождения балластного (неактивного) объема, расположенного между разрядной камерой и диагностической системой. Его длина и диаметр были 250 см и 0.4 см, соответственно. В таблице 4.2.1 представлены условия моделирования при атмосферном давлении: тип реактора, состав фонового газа и температура газа.

Таблица 4.2.1 Условия моделирования. Буква «М» указывает на то, что в этих условиях проводилось моделирование, которое представлено в этом разделе. Ссылка после «М» означает, что некоторые результаты были опубликованы авторами ранее.

Тип реактора	Сухой дизельный выхлоп $80.24\% \text{N}_2 + 17.86\% \text{O}_2 + 1.9\% \text{CO}_2$ $T = 333 \text{ K}$	Влажный дизельный выхлоп $76.24\% \text{N}_2 + 17.86\% \text{O}_2 + 1.9\% \text{CO}_2 + 4\% \text{H}_2\text{O}$ $T = 333 \text{ K}$	Продукты сгорания метана $71\% \text{N}_2 + 0.5\% \text{O}_2 + 9.5\% \text{CO}_2 + 19\% \text{H}_2\text{O}$ $T = 360 \text{ K}$	Загрязненный воздух $79\% \text{N}_2 + 19\% \text{O}_2 + 2\% \text{H}_2\text{O}$ $T = 298 \text{ K}$
Коронный реактор I	М	М	М [91]	-
Коронный реактор II	-	-	-	М [92]
Барьерный реактор III	М [90,360]	М [90,360]	М	М

4.2.2 Результаты моделирования для дизельного выхлопа

Сравнение эффективности импульсных коронного и барьерного разрядов для выхлопных газов дизельных двигателей было выполнено с использованием реактора I и реактора III (см. Таблицу 4.2.1). Для сухого и влажного состава выхлопа начальная концентрация N_yO_x составляла 200 ppm, включая 125 ppm NO. Другие оксиды не были идентифицированы в эксперименте [132]. Неидентифицированные оксиды были заменены на NO_2 . Концентрации промежуточных углеводородов (HC) и CO составляли 100 ppm и 780 ppm, соответственно. В расчете все углеводороды были заменены формальдегидом CH_2O , поскольку этот компонент поступает в выхлоп дизеля и может быть получен при разложении других углеводородов [13,14] с помощью разряда. Кроме того, химическая кинетика и константы скоростей реакций для CH_2O хорошо известны.

Удельная энергия за импульс была принята равной $W_{dc}=1.2 \cdot 10^{-5}$ Дж/см³ для реактора I и $7.8 \cdot 10^{-5}$ Дж/см³ для реактора III в соответствии с условиями экспериментов [37,132]. Предполагалось, что полная энергия, вложенная в стримеры, использовалась для наработки активных частиц ($b=1$) для обоих типов разрядов. Концентрации активных частиц в коронном разряде были получены в соответствие с уравнением (3.1.1) для $W_{st}=0.002$ Дж/см³. Для барьерного разряда значение W_{st} было принято равным 0.008 Дж/см³. При этих параметрах электронная плотность практически одинакова для обоих разрядов ($1.8 \cdot 10^{14}$ см⁻³) и согласуется с расчетами динамики распространения стримера и формирования микроразряда [69,359]. Но доля объема и частота следования импульсов для разрядов отличались: $F_0 = 0.006$ и $f=100$ Гц, и $F_0=0.01$ и $f=20$ кГц для импульсных коронного и барьерного разрядов, соответственно.

Результаты для сухого дизельного выхлопа

Характер конверсии оксидов азота в зависимости от удельной вложенной энергии для коронного разряда показан на рисунках 4.2.1а. Для сравнения результаты для реактора с диэлектрическим барьерным разрядом представлены на рисунке 4.2.1б для той же полной энергии $W=0.07$ Дж/см³. В обоих разрядах концентрация NO практически исчезла, но для других оксидов азота концентрации в разрядных системах были разные. Для импульсного коронного разряда количество NO_2 также значительно уменьшилось, но большое количество оксида N_2O_5 было наработано. Основные компоненты конверсии NO_x и изменения концентраций CH_2O и CO представлены в таблице 4.2.2. Для барьерного реактора моделирование проводилось до $W=0.54$ Дж/см³ (максимальная вложенная энергия в эксперименте [132]). Благодаря балластному объему конечный результат при $W=0.07$ Дж/см³ улучшается, потому что оставшиеся компоненты N, O, O_3 продолжают участвовать в реакциях до завершения процессов конверсии. При большом значении W концентрация N_2O увеличивается, в основном, за счет наработки в реакции $N+NO_2 \rightarrow N_2O+O$.

Это один из основных каналов восстановления NO_2 в сухом выхлопе. По этой причине конечная концентрация N_2O для коронного разряда больше, чем в барьерном разряде при $W=0.07$ Дж/см³. NO_2 практически полностью преобразуется в N_2O при такой величине энергии в отличие от барьерного разряда.

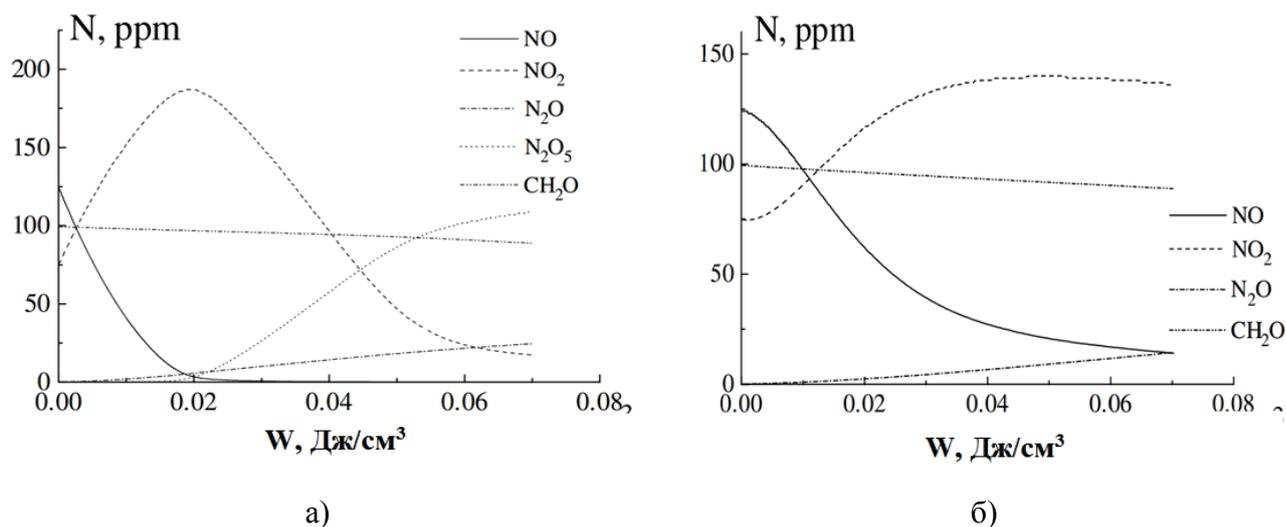


Рисунок 4.2.1 Концентрации оксидов азота и формальдегида в сухом дизельном выхлопе в зависимости от энергии, вложенной в газ. $[\text{NO}]_0=125\text{ppm}$, $[\text{NO}_2]_0=\text{ppm}$. а) - импульсный коронный разряд, $f=100$ Гц, $W_{\text{dc}} = 1.2 \cdot 10^{-5}$ Дж/см³. б) - импульсный диэлектрический барьерный разряд, $f=20$ кГц, $W_{\text{dc}} = 7.8 \cdot 10^{-5}$ Дж/см³. (Состав газа и температура приведены в таблице 4.2.1.)

Концентрация N_2O_5 возросла до 100 ppm в реакторе с импульсной короной. Поведение N_2O_5 на рисунке 4.2.1,а можно объяснить следующими реакциями. На начальной стадии молекулы NO удаляются в основном за счет реакции $\text{NO}+\text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2+\text{O}_2$, и в то же время концентрация NO_2 увеличивается. Константа скорости для этой реакции на два порядка больше, чем у реакции $\text{O}_3+\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3+\text{O}_2$. Когда концентрация NO близка к нулю, вторая реакция определяет концентрации NO_2 и NO_3 . Как следствие, эти оксиды продуцируют N_2O_5 благодаря реакции $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$. В камере с барьерным разрядом аналогичное поведение N_2O_5 будет при большой вложенной энергии. Эти реакции также определяют конверсию NO_x в балластном объеме после камеры с барьерным разрядом. Оксид N_2O_5 является нестабильным компонентом и самопроизвольно разлагается на диоксид азота и кислород при комнатной температуре:

$$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 \quad [361].$$

В результате для принятой полной вложенной энергии $W=0.07$ Дж/см³ удаление NO , NO_x и N_yO_x составляло приблизительно 100%, 85% и 25% для коронного разряда и 100%, 96% и 51% для барьерного разряда, соответственно, где $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ и $\text{N}_y\text{O}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$. Результаты для барьерного разряда приведены с учетом балластного объема. В соответствии с таблицей 4.2.2 процессы конверсии NO_x завершаются при вложенной энергии 0.07 Дж/см³ в камере с коронным

разрядом в отличие от барьерного разряда. Однако балластный объем увеличивает эффективность барьерного разряда при той же энергии.

Таблица 4.2.2 Результаты расчета оксидов азота, формальдегида и монооксида углерода в сухом дизельном выхлопе для коронного (КР) и барьерного (ДБР) разрядов. Состав газа: 80.24% N₂+17.86% O₂+1.9% CO₂

Компонент	Начальная концентрация, ppm	Концентрация в камере КР, W=0.07 Дж/см ³ , ppm	Концентрация в камере ДБР, W=0.07 Дж/см ³ , ppm	Концентрация после 2 с в балластном объеме для ДБР, W=0.07 Дж/см ³ , ppm	Концентрация после 2 с в балластном объеме для ДБР, W=0.54 Дж/см ³ , ppm
NO	125	0	14	0	0
NO ₂	75	17	136	8	0
N ₂ O	-	25	15	15	132
N ₂ O ₅	-	103	3	75	83
N _x O _y	200	145	168	98	215
CH ₂ O	100	89	89	89	35
CO	780	796	866	866	1365

Результаты для влажного дизельного выхлопа

Результаты моделирования конверсии NO_x для влажного дизельного выхлопа представлены в таблице 4.2.3 и на рисунках 4.2.2а,б в разрядной камере. Результаты моделирования по удалению оксидов азота для вложенной энергии W=0.07 Дж/см³ составляют 100% для NO, 94% и 96% для NO_x, 69% и 77% для N_yO_x в коронном и барьерном разрядах, соответственно. Результаты для барьерного разряда приведены с учетом балластного объема. Присутствие воды в газе существенно не изменило энергетическую эффективность при удалении NO_x для обоих типов разрядов. Эволюция концентрации N₂O₅ в зависимости от вложенной энергии в коронном разряде аналогична поведению N₂O₅ в сухом выхлопе, и полученная концентрация для влажного выхлопа составляла около 30 ppm. Конечные концентрации N₂O₅ и N₂O в обоих разрядах были существенно ниже, чем в сухом газе.

Моделирование позволяет сделать вывод, что основным продуктом конверсии NO_x является HNO₃. Более высокая концентрация азотной кислоты (HNO₃) в коронном разряде обусловлена почти полным завершением процесса конверсии NO_x. Снижение концентраций N₂O₅, N₂O и увеличение концентрации HNO₃ объясняются влиянием реакции NO₂+OH+M → HNO₃+M. Во влажном газе концентрация гидроксильных молекул выше, а NO₂ реагирует главным образом с OH и в меньшей степени с атомом N, образующим N₂O.

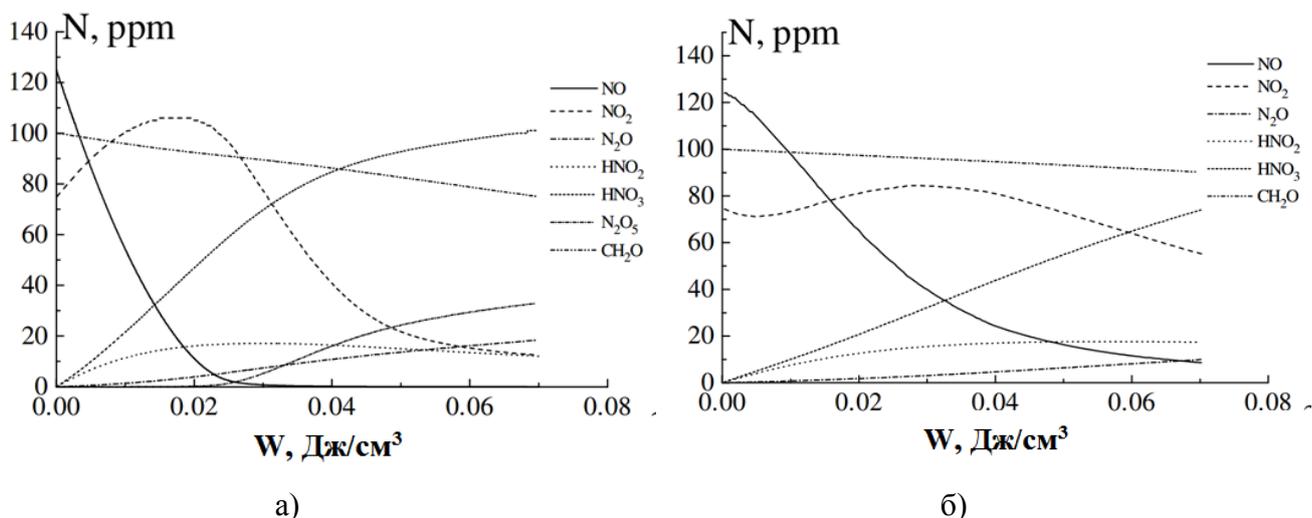


Рисунок 4.2.2 Концентрации оксидов азота, азотной и азотистой кислот и формальдегида во влажном выхлопе дизельного двигателя в зависимости от энергии, вложенной в газ.

а) - импульсный коронный разряд, б) – диэлектрический барьерный разряд.

(Состав и температура - в таблице 4.2.1. Величины f и W_{dc} – см. подпись к рисунку 4.2.1.)

Таблица 4.2.3 Результаты расчета оксидов азота, формальдегида и монооксида углерода во влажном дизельном выхлопе для коронного (КР) и барьерного (ДБР) разрядов. Состав газа: 76.24% N₂+17.86% O₂+1.9% CO₂+4% H₂O.

Компонент	Начальная концентрация, ppm	Концентрация в камере КР, W=0.07 Дж/см ³ , ppm	Концентрация в камере ДБР, W=0.07 Дж/см ³ , ppm	Концентрация после 2 с в балластном объеме для ДБР, W=0.07 Дж/см ³ , ppm	Концентрация после 2 с в балластном объеме для ДБР, W=0.54 Дж/см ³ , ppm
NO	125	0	9	0	0
NO ₂	75	12	55	8	0
N ₂ O	-	18	10	10	68
N ₂ O ₅	-	33	0	28	21
N _x O _y	200	63	74	46	89
CH ₂ O	100	75	90	90	31
CO	780	789	844	844	1133

Существует определенная разница в характере химических процессов двух типов разрядов. Рейтинги ведущих реакций в этих разрядах были различными из-за начальных концентраций активных частиц в микроразрядах барьерного разряда и стримерах коронного разряда, и из-за частоты следования импульсов, которая была больше в барьерном разряде. На рисунке 4.2.3 показаны диаграммы ведущих реакций в следе стримера, которые определяют кинетику NO после первого разрядного импульса. Аналогичные диаграммы были получены для других импульсов. Интервал времени для представления результатов определялся частотой следования импульсов f , и он выбран таким образом, чтобы дать более полное представление о роли некоторых реакций в разные моменты времени между двумя последовательными импульсами. Описание такого сорта диаграмм приведено в Главе 3, раздел 3.1.3.

Concentration of NO, 10^{15} , cm^{-3} ,	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	2.6	
227 $\text{O}_2 + \text{HNO} \Rightarrow \text{NO} + \text{HO}_2$				4--3--2--			7.13×10^{11}
52 $\text{N} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{NO} + \text{O}$	7	65	4				9.80×10^{11}
138 $\text{OH} + \text{N} \Rightarrow \text{H} + \text{NO}$	6	54	3				2.90×10^{12}
122 $\text{H} + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	1	2	3	4	5		2.99×10^{12}
37 $\text{N} + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	3		2			34	1.03×10^{13}
92 $\text{NO}_2 + \text{O} \Rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	2		1			2	5.03×10^{13}
428 $\text{NO} \leq \text{diffusion}$				3	2	1	9.75×10^{13}
-----Sign dn/dt-----							-9.21×10^{13}
199 $\text{NO} + \text{O}_3 \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$				5	4	3	-9.86×10^{13}
69 $\text{N} + \text{NO} \Rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	1			2	3	4	-6.94×10^{13}
153 $\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \Rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	2			1		2	-6.88×10^{13}
68 $\text{NO}_2 + \text{M} \leq \text{NO} + \text{O} + \text{M}$	4	3			2	3	-4.26×10^{13}
126 $\text{HO}_2 + \text{NO} \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$		5	4			5	-3.02×10^{12}
258 $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{NO} \Rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	3	4					-1.66×10^{12}
38 $\text{NO} + \text{NO}_3 \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$				6		5	-1.30×10^{12}
							lg(t)
	-7	-6	-5	-4	-3	-2	

а)

Concentration of NO, 10^{15} , cm^{-3} ,	2.7	2.7	2.7	2.7	2.6		
54 $\text{N}(\text{P}) + \text{O}_2 \Rightarrow \text{NO} + \text{O}$	6	7	5	3		1.48×10^{12}	
428 $\text{NO} \leq \text{diffusion}$					4	2.32×10^{12}	
52 $\text{N} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{NO} + \text{O}$			7	6	5	3.19×10^{12}	
122 $\text{H} + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	7	6	4			1.22×10^{13}	
138 $\text{OH} + \text{N} \Rightarrow \text{H} + \text{NO}$	9	8	7	6	4	2.64×10^{13}	
37 $\text{N} + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	9	8	9	6	5	3.20×10^{13}	
92 $\text{NO}_2 + \text{O} \Rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	5		4	2		2.12×10^{14}	
-----Sign dn/dt-----						-2.18×10^{14}	
69 $\text{N} + \text{NO} \Rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	2		1			-2.21×10^{14}	
68 $\text{NO}_2 + \text{M} \leq \text{NO} + \text{O} + \text{M}$	6	5	4	3	2	-1.85×10^{14}	
153 $\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \Rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	8	7	5	4	3	-1.61×10^{14}	
199 $\text{NO} + \text{O}_3 \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$					5	-3.88×10^{12}	
126 $\text{HO}_2 + \text{NO} \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$					4	-3.00×10^{12}	
258 $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{NO} \Rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	7	6	3			-1.83×10^{12}	
38 $\text{NO} + \text{NO}_3 \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$					6	-1.76×10^{12}	
						lg(t)	
	-9	-8	-7	-6	-5	-4	

б)

Рисунок 4.2.3 Диаграммы ведущих реакций, определяющих кинетику окисления NO:

а) - в коронном и б) – в барьерном разрядах для влажного дизельного выхлопа после первого разрядного импульса в следе стримера и микрозаряда. $[\text{NO}]_0=125$ ppm, $[\text{NO}_2]_0=75$ ppm.

(Состав и температура - в таблице 4.2.1)

Во время первых импульсов ведущей реакцией для удаления NO в коронном разряде является реакция с озоном (номер 199 в диаграмме), тогда как для барьерного разряда основная реакция - с атомом N (номер 69). Нароботка O_3 осуществляется в течение времени, которое больше периода между импульсами в барьерном разряде ($5 \cdot 10^{-5}$ с), поэтому в барьерном разряде озона нарабаталось мало. Баланс концентрации NO в следе стримера определяется диффузией NO (номер 428) извне стримера в коронном разряде в отличие от барьерного разряда, где диффузия играет небольшую роль. Характерное время диффузии составляет порядка 10^{-3} с, что существенно больше периода между импульсами для барьерного разряда. Во время обработки рейтинг реакций

изменяется, потому что концентрации веществ изменяются от импульса к импульсу для обоих типов разрядов.

Концентрации других токсичных примесей в выхлопных газах дизельного двигателя, CO и CH_2O , также изменились, как видно из таблиц 4.2.2 и 4.2.3 и рисунков 4.2.1, 4.2.2. Моделирование показало, что концентрация оксида углерода в барьерном разряде росла с увеличением энерговыклада больше, чем в коронном разряде. В барьерном разряде при полной энергии $W=0.07$ Дж/см³ концентрация CO на 8% выше во влажном выхлопе и на 11% выше в сухом выхлопе ($[\text{CO}]_0=780$ ppm). В реакторе с коронным разрядом изменение концентрации CO составляло 1-2%.

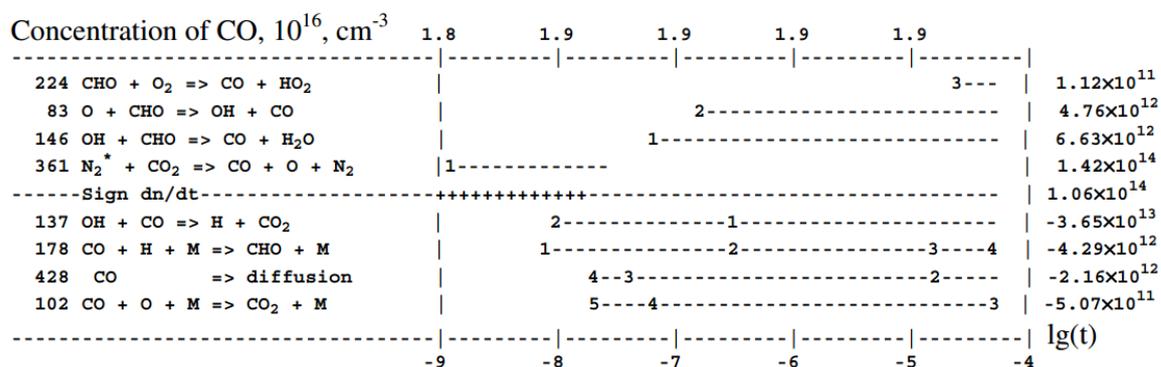


Рисунок 4.2.4 Диаграмма ведущих реакций, определяющих кинетику образования CO во влажном дизельном выхлопе после последнего импульса в барьерном разряде, соответствующего энергии 0.07 Дж/см³, вложенной в канал расширяющегося микроузряда. $[\text{CO}]_0=780$ ppm. (Состав и температура приведены в таблице 4.2.1)

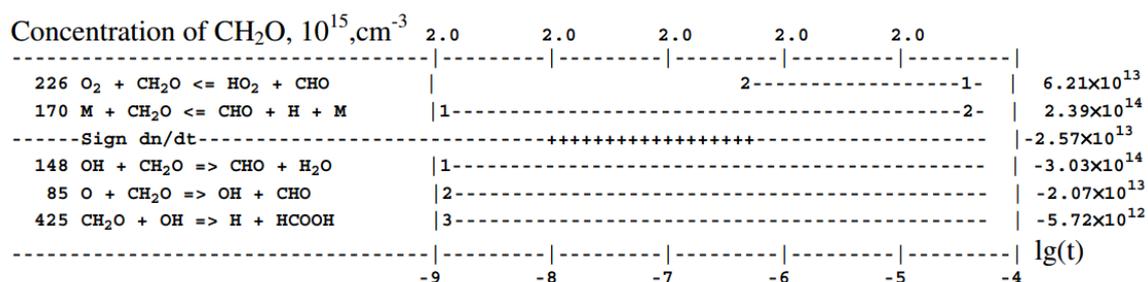


Рисунок 4.2.5 Диаграмма ведущих реакций, определяющих кинетику CH_2O во влажном дизельном выхлопе после последнего импульса в следе микроузряда, соответствующей энергии 0.07 Дж/см³ в барьерном разряде. $[\text{CH}_2\text{O}]_0=100$ ppm. (Состав и температура - в таблице 4.2.1)

На рисунке 4.2.4 представлены основные реакции, которые определяют химическую кинетику CO во влажном дизельном выхлопе после последнего импульса в барьерном разряде, что соответствует энергии $W=0.07$ Дж/см³. Эти реакции одинаковы и для других импульсов, но их интегральный вклад отличается. Во влажном газе реакция между компонентами CO и OH снижает наработку CO. Основное образование CO обусловлено возбужденными молекулами азота N_2^* , концентрация которых в барьерном разряде в пять раз больше, чем в коронном разряде. N_2^*

включает возбужденные триплетные состояния N_2 . Разница в концентрациях N_2^* связана с разными G -факторами для разных электрических полей и значений W_{st} .

Concentration of OH, 10^{14} , cm^{-3}	4.5	8.1	8.2	7.5	3.4	
129 $H_2O^+ + H_2O \Rightarrow H_3O^+ + OH$	3-----2-12-34					4.95x10 ¹³
366 $N_2^+ + H_2O \Rightarrow OH + H + N_2$	2-----3-5679					8.41x10 ¹³
80 $O + HO_2 \Rightarrow OH + O_2$	96-----5432--1-----					3.05x10 ¹⁴
18 $O(^1D) + H_2O \Rightarrow OH + OH$	1-----246*					3.07x10 ¹⁴
-----Sign dn/dt-----	+++++					3.58x10 ¹³
87 $O + OH \Rightarrow H + O_2$	2--1-----2-34--					-3.86x10 ¹⁴
148 $OH + CH_2O \Rightarrow CHO + H_2O$	3--2-----1-----					-2.86x10 ¹⁴
155 $NO_2 + OH + M \Rightarrow HNO_3 + M$	4-3-----2---					-1.92x10 ¹⁴
153 $NO + OH + M \Rightarrow HNO_2 + M$	5--4-----3--					-1.59x10 ¹⁴
88 $OH + O + M \Rightarrow HO_2 + M$	6--5-----679					-8.01x10 ¹³
142 $OH + HO_2 \Rightarrow H_2O + O_2$	*9--8-7-----6-----7-6-					-4.14x10 ¹³
137 $OH + CO \Rightarrow H + CO_2$	8-----9-----8-----7-----65--					-2.88x10 ¹³
-----	----- ----- ----- ----- -----					lg(t)
	-9	-8	-7	-6	-5	-4

Рисунок 4.2.6 Диаграмма ведущих реакций, определяющих кинетику OH во влажном дизельном выхлопе после первого импульса в следе микроразряда в барьерном разряде.
(Состав и температура - в таблице 4.2.1)

Концентрация формальдегида (CH_2O) зависела от полной вложенной энергии, исходного состава газа и типа разряда. При полной энергии 0.07 Дж/см^3 степень удаления CH_2O составляла около 10% в сухом и влажном выхлопе дизельного двигателя для барьерного разряда и 10% и 25% для коронного разряда для обоих составов. Основные реакции представлены на рисунке 4.2.5 для барьерного разряда (то же самое для коронного разряда) после последнего импульса разряда, что соответствует энергии $W=0.07 \text{ Дж/см}^3$. К этому моменту концентрация CH_2O была снижена до 90 ppm ($[CH_2O]_0=100 \text{ ppm}$). Более эффективное удаление формальдегида в коронном разряде во влажном газе может быть объяснено динамикой концентрации OH. На рисунке 4.2.6 показана диаграмма ведущих реакций в химической кинетике гидроксильного радикала для барьерного разряда после первого импульса разряда. Анализ диаграмм такого рода для разных импульсов в обоих разрядах позволяет сделать вывод, что вклад реакции с номером 148 увеличивается на 33% за один импульс в коронном разряде в тот момент, когда концентрация NO почти исчезает, а NO_2 уменьшается, как показано на рисунке 4.2.2а. Этот момент соответствует вложенной энергии 0.03 Дж/см^3 . В то же время для барьерного разряда вклад этой же реакции увеличивается лишь на несколько процентов, поскольку радикалы OH продолжают участвовать в превращении NO_x в кислоты. Более того, в барьерном разряде реакция 87 приводит к потерям активных частиц (O и OH) и в рейтинге занимает первое место во всех импульсах. Кроме того, концентрации атомов O и радикалов OH в микроразрядах барьерного разряда заметно выше, чем в стримерах импульсной короны, что связано с разными начальными концентрациями активных частиц и частотой следования импульсов.

4.2.3 Результаты моделирования для продуктов сгорания метана

Сравнение эффективности импульсных коронного и барьерного разрядов было сделано для реактора I и реактора III. Состав фонового газа и температура были такими же, как в [37] (см. таблицу 4.2.1). Исходный состав токсичных примесей включал 10 ppm CO, 90 или 500 ppm NO, 500 ppm SO₂. Предыдущие расчеты были выполнены для [NO]₀=45, 90 и 165 ppm в коронном разряде [91,111] и представлены в разделе 4.1. Результаты моделирования находились в хорошем согласии с экспериментом [37]. В этом разделе те результаты сравниваются с расчетом удаления NO в барьерном разряде, когда начальная концентрация NO составляет 90 ppm. Сравнение также было сделано для одновременного и раздельного удаления NO и SO₂ в коронном и барьерном разрядах для более высоких начальных концентраций, чтобы определить взаимное влияние токсических примесей в процессе удаления, когда [NO]₀ и [SO₂]₀ были равны 500 ppm.

Удельная энергия за импульс была принята равной $W_{dc}=1.2 \cdot 10^{-5}$ Дж/см³ для реактора I и $7.8 \cdot 10^{-5}$ Дж/см³ для реактора III в соответствии с условиями эксперимента [37,132]. Концентрации первичных активных частиц были рассчитаны для $W_{st}=0.0057$ Дж/см³ и $b=0.35$ для коронного разряда и $W_{st}=0.008$ Дж/см³ и $b=1$ для барьерного разряда. Выбор этих параметров связан с более ранними расчетами [90,91], где было достигнуто хорошее согласие с экспериментальными данными. При этих параметрах электронная плотность практически одинакова для обоих разрядов ($2 \cdot 10^{14}$ см⁻³) и согласуется с расчетами [69,359]. Но доля объема и частота повторения импульсов для разрядов различаются: $F_0=0.002$ и $f=100$ Гц, и $F_0=0.01$ и $f=20$ кГц для импульсных коронного и барьерного разрядов, соответственно.

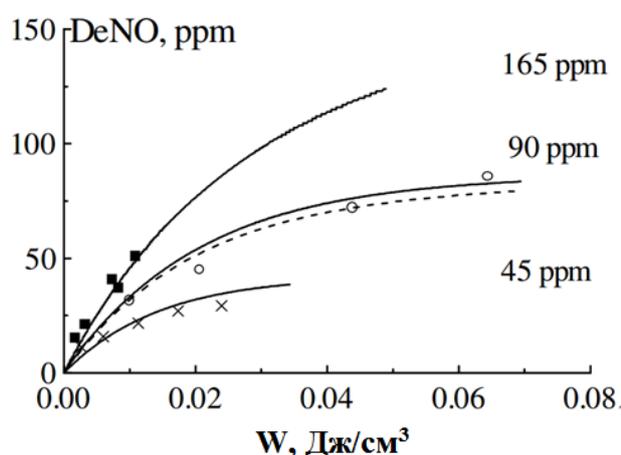


Рисунок 4.2.7 Зависимость удаления NO от вложенной энергии для различных начальных концентраций NO в продуктах сгорания метана. Символы - экспериментальные данные [37], кривые - результаты расчетов, сплошная линия: импульсный коронный разряд ($f=100$ Гц, $W_{dc}=1.2 \cdot 10^{-5}$ Дж/см³), пунктирная линия: барьерный разряд ($f=20$ кГц, $W_{dc}=7.8 \cdot 10^{-5}$ Дж/см³). (Состав и температура даны в таблице 4.2.1)

На рисунке 4.2.7 показано сравнение экспериментальных и численных результатов в продуктах сгорания метана для коронного разряда [91] и новый расчет для барьерного разряда в разрядной камере, представлена зависимость удаления NO от вложенной энергии. Сравнение результатов моделирования удаления NO для $[NO]_0=90$ ppm показали, что при одинаковой вложенной энергии ($W=0.07$ Дж/см³) эффективность импульсной короны в разрядной камере лучше, чем в барьерном разряде - 95% и 88% соответственно. Реакции окисления NO увеличат до 95% удаления NO в неактивном объеме в течение двух секунд из-за большой концентрации озона и радикалов O и N, которые остались после прохождения газа через барьерный разряд. Принимая во внимание этот факт, можно сказать, что два типа разряда одинаковы по своей эффективности для данного газового состава.

Результаты расчета для больших величин исходных концентраций NO и SO₂ показаны на рисунках 4.2.8а,б (только NO) и 4.2.9а,б (NO и SO₂). Окончательные результаты моделирования для барьерного и коронного разрядов при $W=0.07$ Дж/см³ следующие: удаление NO составляет 62% и 49%, удаление SO₂ составляет 23% и 28%, одновременное удаление NO и SO₂ составляет 63% и 52% для NO и 9% для SO₂ в обоих разрядах. Результаты для барьерного разряда приведены с учетом неактивного объема. Для большей энергии, вложенной в газ, $W=0.54$ Дж/см³, удаление NO достигает 100%. Поскольку концентрация кислорода в фоновом газе составляла 0.5%, вследствие этого озон образовывался существенно меньше, чем в выхлопных газах дизельного двигателя. По этой причине концентрация NO_x в неактивном объеме барьерного реактора уменьшилась лишь на несколько ppm.

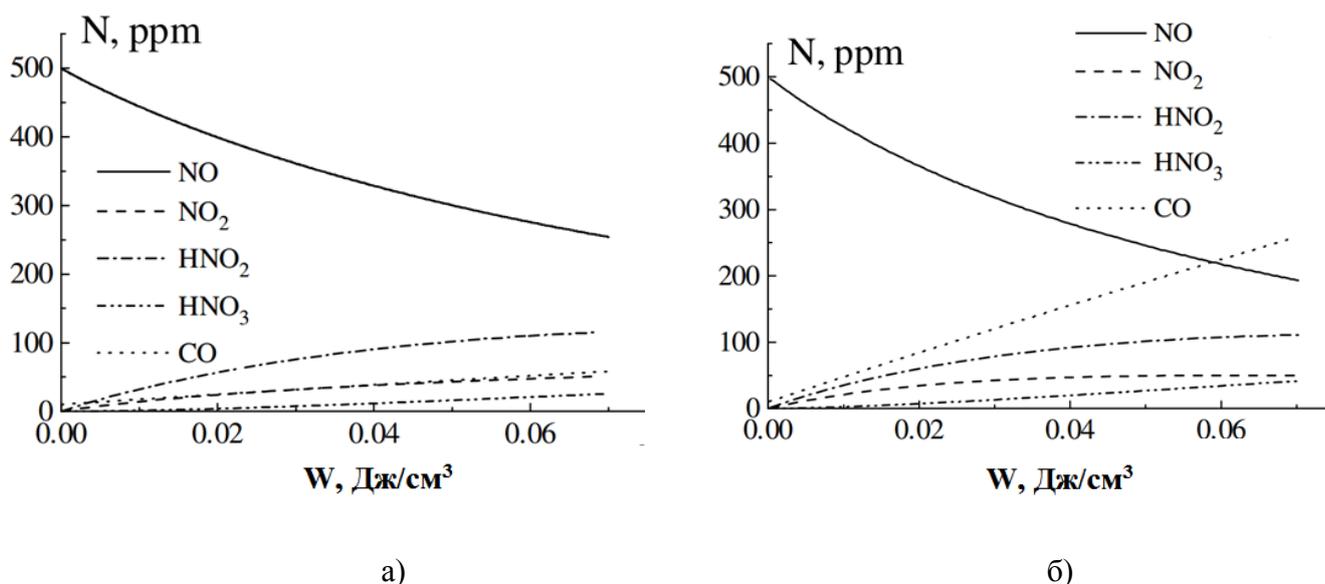


Рисунок 4.2.8 Зависимость концентраций оксидов азота, азотистой и азотной кислот, монооксида углерода от вложенной энергии для а) коронного и б) барьерного разрядов в продуктах сгорания метана. $[NO]_0=500$ ppm, $[CO]_0=10$ ppm. (Состав и температура - в таблице 4.2.1. Величины f и W_{dc} - см. подпись к рисунку 4.2.7)

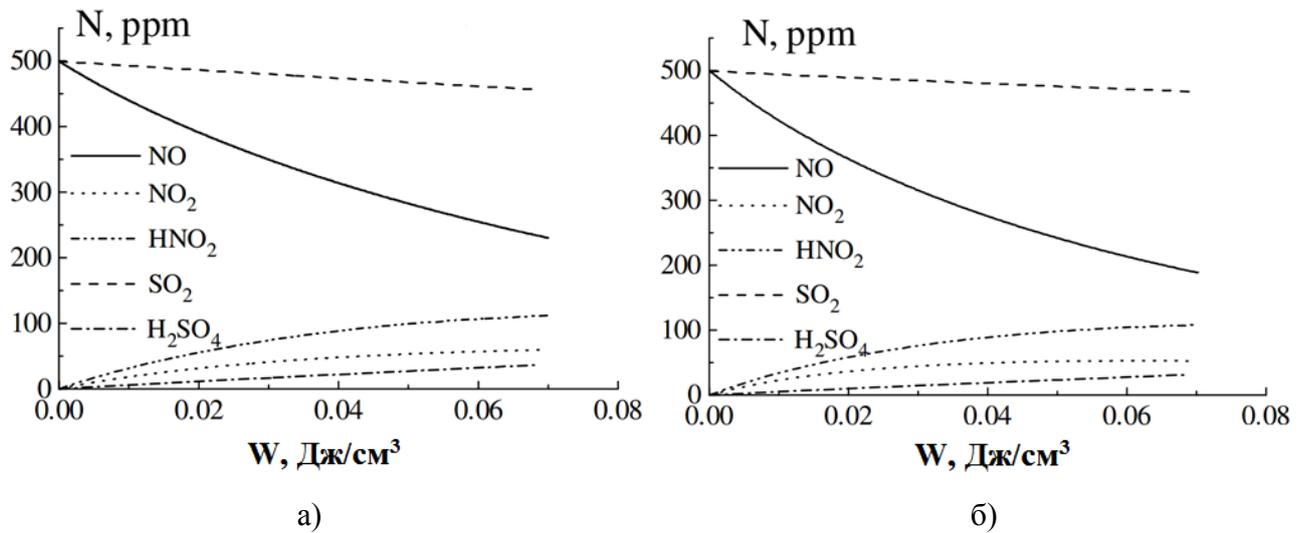
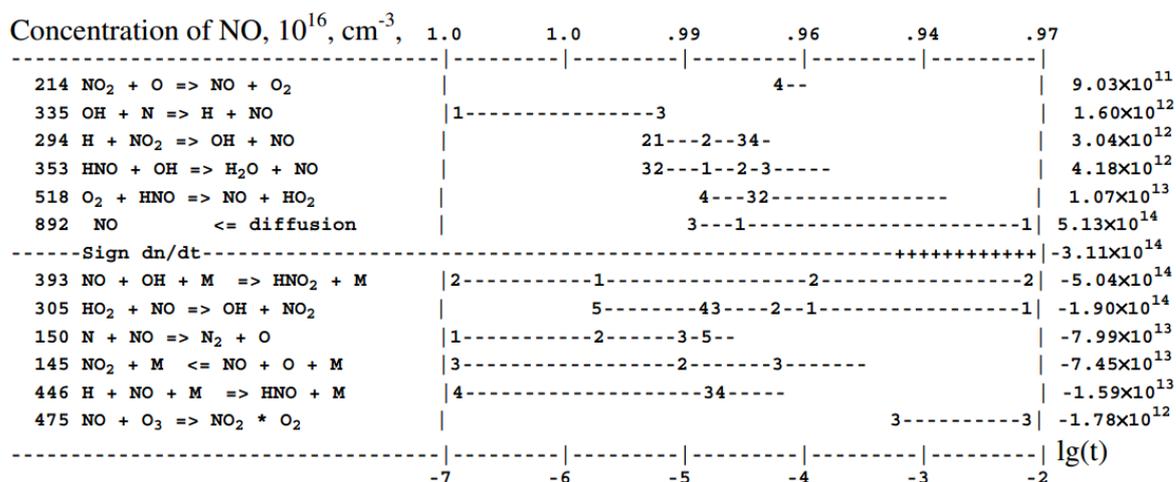
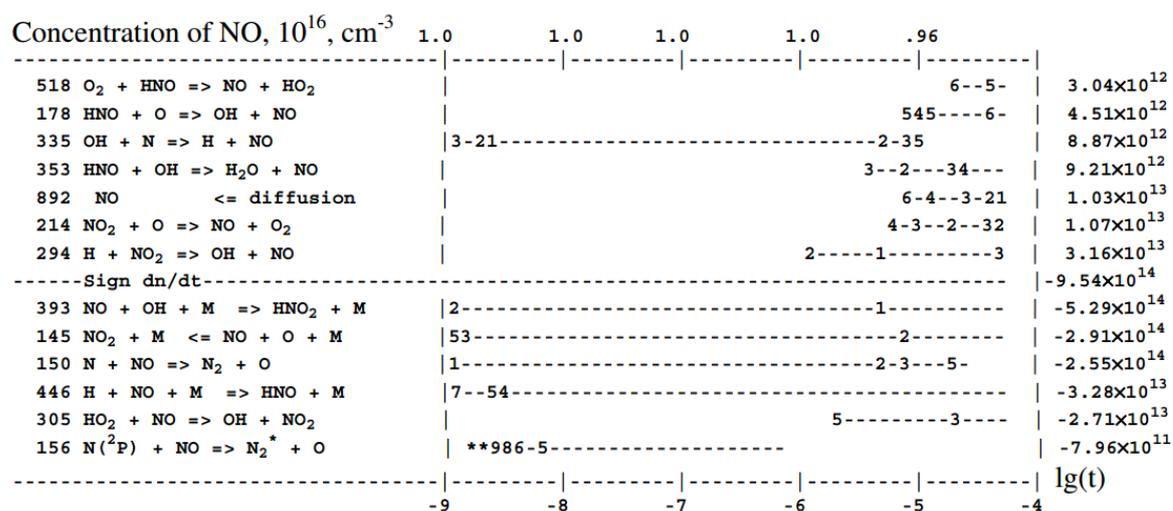


Рисунок 4.2.9 Зависимость концентраций основных компонентов от вложенной энергии для а) коронного и б) барьерного разрядов в продуктах сгорания метана. $[NO]_0=500$ ppm, $[SO_2]_0=500$ ppm. (Состав и температура даны в таблице 4.2.1. f и W_{dc} – см. подпись к рисунку 4.2.7)

Одновременное удаление SO_2 и NO из продуктов сгорания немного увеличивает окисление NO и уменьшает конверсию SO_2 в H_2SO_4 для обоих типов разряда. Этот эффект связан с дополнительным образованием HO_2 в реакции $O_2+HSO_3 \rightarrow SO_3+HO_2$ и более выражен для коронного разряда. Роль этой реакции ясно видна на рисунке 4.2.10, с диаграммами основных реакций удаления NO коронным и барьерным разрядами. Для коронного разряда реакция $HO_2+NO \rightarrow OH+NO_2$ имеет второй рейтинг в удалении NO и пятый рейтинг - в барьерном разряде. В коронном разряде вклад этой реакции увеличивается до 30% в отличие от расчетов без SO_2 . Влияние оксида серы на другие реакции незначительно. Рисунок 4.1.10 также показывает, что реакция $NO+O+M \rightarrow NO_2+M$ имеет более высокий рейтинг в барьерном разряде, чем в коронном разряде. В барьерном разряде атомы O образуются в количестве на порядок больше, чем в коронном разряде, из-за различных значений W_{st} и G -фактора, который в 2.5 раза больше для электрического поля $E=50$ кВ/см (барьерный разряд), чем для $E=150$ кВ/см (коронный разряд). При той же вложенной энергии, 0.07 Дж/см³, коронный разряд немного более эффективен для удаления SO_2 . Кроме того, коронный разряд производит меньшее количество CO (см. рисунок 4.2.8) по той же причине, что и в выхлопе дизельного двигателя. Барьерный разряд больше подходит для удаления NO и одновременного удаления SO_2 и NO из продуктов сгорания метана.



a)



б)

Рисунок 4.2.10 Диаграммы ведущих реакций, определяющих удаление NO а)- коронным и б)- барьерным разрядами после первого разрядного импульса в следе стримера или микрозаряда в продуктах сгорания метана. $[\text{NO}]_0 = 500 \text{ ppm}$, $[\text{SO}_2]_0 = 500 \text{ ppm}$.

(Состав и температура даны в таблице 4.2.1. f и W_{dc} – см. подпись к рисунку 4.2.7)

4.2.4 Результаты моделирования для загрязненного воздуха

Сравнение эффективности удаления NO_x в импульсных коронном и барьерном разрядах было выполнено для реактора II и реактора III. Состав и температура воздуха представлены в таблице 4.2.1. Параметры для моделирования барьерного разряда были выбраны аналогичные тем, что приведены в [90,358]. Концентрации первичных активных частиц были рассчитаны для электрического поля $E = 50 \text{ кВ/см}$, $W_{\text{st}} = 0.008 \text{ Дж/см}^3$ и $b = 1$. Концентрация электронов в микрозарядах была равна $1.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Удельная энергия за импульс была принята $W_{\text{dc}} = 7.8 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/см}^3$ для реактора III согласно экспериментальным условиям [132].

Концентрации активных компонентов в стримере коронного разряда были рассчитаны в рамках G -факторного подхода при $E=200$ кВ/см. Расчет проводился в предположении, что для наработки активных частиц было использовано только 60% энергии, вложенной в стример W_{st} , т.е. $b=0.6$ [92]. Значение W_{dc} было получено согласно экспериментальным данным и равнялось $8 \cdot 10^{-6}$ Дж/см³, значение W_{st} было оценено и равнялось 0.0033 Дж/см³ [92]. Концентрация электронов в стримерах была равна $1.3 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Моделирование было выполнено для обоих типов разрядов с одинаковой полной энергией, вложенной в газ, соответствующей экспериментальному значению $W=0.032$ Дж/см³ [92]. Скорость потока газа составляла 15 л/мин. Доля объема, занятая стримерами (микроразрядами), и частота следования импульсов для разрядов отличались: $F_0=0.0024$ и $f=500$ Гц и $F_0=0.01$ и $f=20$ кГц для импульсных коронного и барьерного разрядов, соответственно.

Таблица 4.2.4 Эффективность удаления оксидов азота из загрязняющего воздуха импульсными коронным (КР) и барьерным (ДБР) разрядами при вложенной энергии $W=0.032$ Дж/см³. Состав основного газа: 79%N₂+19%O₂+2% H₂O. Экспериментальные данные и результаты расчетов для КР взяты из [92]

Начальная концентрация NO, ppm	NO			NO _x			N _x O _y , ДБР, после 2 с в неактивном объеме
	КР, эксперимент	КР, расчет	ДБР, после 2 с в неактивном объеме	КР, эксперимент	КР, расчет	ДБР, после 2 с в неактивном объеме	
75	99%	98%	100%	75%	51%	98%	88%
240	88%	73%	100%	27%	30%	85%	67%
380	67%	53%	100%	21%	21%	55%	47%
620	37%	36%	73%	9%	15%	30%	30%

Результаты расчетов удаления NO, NO_x и N_yO_x=NO+NO₂+N₂O+N₂O₅ для нескольких начальных концентраций NO представлены в таблице 4.2.4 для барьерного разряда, с учетом неактивного (балластного) объема, и для импульсного коронного разряда, включающий эксперимент [92]. Начальная концентрация NO₂ в эксперименте [92] была равна нулю в отличие от выхлопа дизельного двигателя. Видно, что конверсия NO более эффективно происходит в случае барьерного разряда. Неактивный объем играет очень важную роль в завершении процессов очистки для реактора III. Благодаря значительному количеству озона (150 ppm) конверсия NO и NO₂ длится 2 с после того, как газ покинул объем с разрядом. Основным процессом окисления NO в неактивном объеме является реакция NO+O₃→NO₂+O₂. Остаточные концентрации NO и NO₂ имеют большие значения в разрядной камере при вложенной энергии 0.032 Дж/см³. Основные реакции, определяющие окисление NO в разрядной камере, приведены на рисунке 4.2.11. В целом эти реакции такие же, как и для коронного разряда [92]. Преимущество барьерного разряда для

удаления NO_x из воздуха объясняется образованием большого количества атомов кислорода и озона. G -фактор для атомов O имеет максимум при электрическом поле 50 кВ/см, которое принято в данной работе в барьерном разряде.

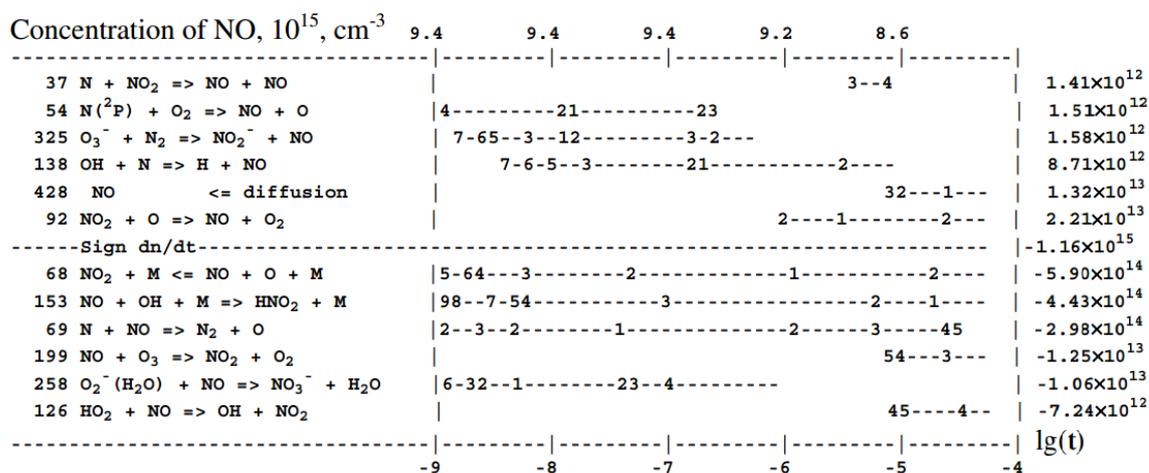


Рисунок 4.2.11 Диаграмма ведущих реакций, определяющих кинетику NO в загрязненном воздухе после первого импульса в следе микроразряда в барьерном разряде. $[\text{NO}]_0 = 380$ ppm. $f = 20$ кГц, $W_{dc} = 7.8 \cdot 10^{-5}$ Дж/см³. (Состав и температура - в таблице 4.2.1.)

4.2.5 Сравнительный анализ

В данной работе сравнение энергетической эффективности импульсных барьерного и коронного разрядов было проведено путем моделирования с учетом характерных свойств каждого типа разряда. Отличительной особенностью газоочистки в барьерном разряде является высокая остаточная концентрация активных частиц в реакторе, создаваемая каждым импульсом. Характерные времена реакций с участием этих радикалов намного больше, чем период между импульсами ($5 \cdot 10^{-5}$ с), и они реагируют с фоновым газом в течение других импульсов. Реакции конверсии оксидов азота происходят не только в канале микроразряда, но и в фоновом газе. Диффузия не играет большой роли в этом разряде. Однако в импульсном коронном разряде диффузия значительно влияла на процесс удаления, поскольку основные реакции конверсии происходили в следе стримера и заканчивались до начала следующего импульса, т.к. частота следования импульсов (1–500 Гц) в коронном разряде была значительно меньше, чем в барьерном разряде (10–20 кГц).

Было установлено, что для оптимизации процесса очистки в барьерном разряде (снижение концентраций N_2O , N_2O_5 и вложенной энергии) обработку газа в разрядной камере следует прекратить раньше, чем это было сделано в эксперименте [132], т.е. $W = 0.07$ Дж/см³, а не $W = 0.54$ Дж/см³. Было также показано, что остаточные компоненты (O , N и O_3) завершали окисление NO_x в неактивном объеме (важная часть в экспериментальной установке). Конечный результат для NO_x будет таким же, но концентрация N_2O будет меньше.

Для выхлопа дизельного двигателя коронный разряд предпочтителен для удаления NO_x при той же вложенной энергии. Основными продуктами конверсии являются N_2O и N_2O_5 для сухого выхлопа и HNO_3 для влажного выхлопа. Моделирование показало, что для барьерного разряда концентрация окиси углерода росла с увеличением энергии, вложенной в газ. В коронном разряде для сухого и влажного состава концентрация CO почти не изменилась. Конверсия CH_2O зависела от энергозатрат и исходного состава газа. Удаление CH_2O за один импульс увеличивается с уменьшением концентрации NO_x в газе. Эффективность была выше для влажного дизельного выхлопа в коронном разряде.

Для продуктов сгорания метана барьерный разряд больше подходит для удаления NO и одновременного удаления SO_2 и NO . Окисление NO слегка увеличивается, и конверсия SO_2 в H_2SO_4 уменьшается для обоих типов разрядов при одновременном удалении SO_2 и NO .

В загрязненном воздухе конверсия NO более эффективна в случае барьерного разряда.

Из-за отсутствия детальных экспериментальных данных для реактора III (есть только итоговый результат для удаления NO и N_xO_y , равные 100% и 80%, соответственно) нет возможности более точно оценить удельный энергозатрат в микроразряд и ту часть энергии, которая расходуется на производство активных частиц. По этой причине приведенные выше выводы справедливы для рассматриваемого экспериментального оборудования и условий. В остальных случаях эти результаты следует учитывать в общем. Но моделирование может предсказать результаты конверсии токсичных примесей перед проведением экспериментов и позволяет нам оценить возможности каждого из рассмотренных разрядов и сделать осознанный выбор.

4.3 Выводы по Главе 4

В Главе 4 показано, как приближенная физическая модель газофазного химического реактора для удаления токсичных примесей, описанная в Главе 3, позволяет провести численное моделирование газофазной кинетики конверсии оксидов азота и двуокиси серы с учетом временной динамики (многоимпульсность) и пространственной неоднородности диссипации энергии в стримерном коронном разряде и в диэлектрическом барьерном разряде. Построение диаграмм ведущих реакций, определяющих поведение тех или иных компонентов в разные моменты времени процесса очистки позволяют проводить тонкий кинетический анализ.

В разделе 4.1 показано, что процесс удаления NO из продуктов сгорания углеводородных топлив (метана) является существенно нелинейным по концентрациям активных компонентов, нарабатанных в разряде, и удаляемых оксидов. Получено хорошее согласие с экспериментами и установлена степень влияния основных параметров модели на удаление NO . В экспериментах цена удаления одной молекулы велика и зависела от начальной концентрации NO . Если

определять цену удаления по начальному наклону кривой, то, например, для $[\text{NO}]_0=90$ ppm это будет 90 эВ/молекула. Если оценивать цену удаления по полному энерговкладу, то эта величина возрастет до 240 эВ/молекула. Показано, что энергетическую цену удаления нельзя получить из расчетов в рамках моделей с распределенным по пространству или по времени энерговкладом. Модель, учитывающая диффузию компонентов из следа стримера, воздействие большого числа импульсов и большой набор компонентов и реакций, позволяет оценить полный энерговклад и представить весь процесс удаления примесей.

В разделе 4.2 представлено сравнительное моделирование удаления NO_x , N_yO_x , SO_2 , CO и CH_2O для импульсных коронного и барьерного разрядов. Рассматривались реальные экспериментальные установки, для которых ранее уже проводились численные расчеты по удалению указанных выше примесей, и результаты этих работ были опубликованы. В разделе 4.2 сравнивалась энергетическая эффективность удаления токсичных примесей между двумя типами разрядов при одинаковом составе газа и одинаковой температуре. Особенности каждого типа разряда, такие как напряженность электрического поля, частота следования импульсов, доля объема, занятая стримерами или микроразрядами учитывались при моделировании. Изучалось три разных состава газа: выхлоп дизельного двигателя, продукты сгорания метана и загрязненный воздух. Влияние неоднородного распределения частиц, возникающих из-за большого количества стримерных или микроразрядных каналов в разрядной камере учитывалось через долю объема, занятую стримерами (каналами). Моделирование проводилось для серии импульсов, с учетом химических и диффузионных процессов внутри и снаружи следа стримера после каждого разрядного импульса.

Представлены различия процессов очистки в импульсных коронных и барьерных разрядах. Изучено, как меняется кинетика удаления NO в присутствии SO_2 , или кинетика удаления CH_2O в присутствии NO . Подробный сравнительный анализ дан в разделе 4.2.3. Также даны рекомендации, в каких смесях и для каких примесей лучше использовать каждый из исследованных разрядов.

Показано, что расчетная модель должна быть «привязана» к конкретной установке для корректного анализа физико-химических процессов и для того, чтобы можно было прогнозировать будущие результаты. В заключение надо отметить, что предложенная модель взаимодействующих каналов-стримеров требует дальнейшего развития. Тем не менее, несмотря на некоторый упрощенный вариант, модель позволяет описать достаточно широкий круг процессов: наработку O_3 в воздухе, удаление примесей SO_2 и NO_x в воздухе [89,92,356,357], в дизельном выхлопе и продуктах сгорания метана [90,114,263,353], удаление углеводородов из воздуха [109,355] и биогаза [362], и др.

Глава 5 КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ОКСИДОВ АЗОТА

5.1 Влияние пропилена и этилена на конверсию NO_x в синтетическом дизельном выхлопе

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в обзоре [8] и статье [114].

Численные исследования были выполнены на основе экспериментов [114], проведенных в Сеульском университете в Корее. Рассматривался процесс конверсии NO_x в импульсном коронном разряде в синтетическом дизельном выхлопном газе при температурах 293, 393 и 493 К с добавками и без добавок этилена (C_2H_4) или пропилена (C_3H_6) с концентрацией ~ 550 ppm. В реальных выхлопных газах дизельного двигателя концентрации несгоревших углеводородов (УНС) ниже, чем в синтетическом газе, использованном в этом исследовании, и реальный выхлоп состоит из различных типов УНС, который зависит от условий работы двигателя. Например, в работе [14,363] типичный состав выхлопных газов при средней нагрузке составляли 10% O_2 , 8% CO_2 , 5–10% H_2O , 72–77% N_2 , 400–500 ppm NO_x , 200–300 ppm CO и 10–50 ppm УНС. Предполагается, что для повышения эффективности последующей обработки с помощью неравновесного разряда будут добавляться углеводороды [112]. Добавки C_2H_4 и C_3H_6 обладают высокой реакционной способностью с радикалами OH и O, которые являются основными активными веществами в плазме стримерных разрядов для указанного состава газа.

Целью данного исследования было выявление основных механизмов, которые влияют на снижение энергопотребления и образование конечных продуктов, таких как CO, CH_2O , CH_3CHO , CH_3ONO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$, HNO_2 , HNO_3 и других, в процессе удаления NO_x . Численное моделирование, в основном, было сосредоточено на влиянии температуры на конверсию NO_x , связанную с изменением некоторых параметров стримера, включая концентрации химически активных частиц (chemical active species - CAS), радиус и диффузионное расширение стримерного канала. Влияние реакции $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}$ на окисление NO_x с выделением нескольких каналов с соответствующими константами скоростей, взятых из литературы, было исследовано численно и сопоставлено с экспериментом.

5.1.1 Описание эксперимента и особенностей моделирования

Описание эксперимента

Экспериментальная установка [114] для удаления NO импульсным коронным разрядом состояла из установки подачи газа, реактора с конфигурацией цилиндр-проволока, импульсного источника питания и систем контроля разряда и очистки газа. Для того, чтобы получить дизельный газовый выхлоп, смесь чистых газов, таких как N_2 , O_2 и CO_2 , использовалась в качестве

основных компонентов вместе с небольшим количеством водяного пара. Начальные концентрации NO и добавок C₂H₄ и C₃H₆ регулировались. Электронагреватель изменял температуру газа в пределах 200 градусов. В реакторе плазма генерировалась между проволочным электродом из нержавеющей стали диаметром 1 мм и длиной 300 мм и цилиндрическим электродом с внутренним диаметром 30 мм. Импульсный источник питания создавал импульсы с длительностью 500 нс и с амплитудой +15 кВ. Частота повторения импульсов напряжения могла меняться до 300 Гц. Скорость потока газа поддерживалась равной 10 л/мин.

Для расчета энергии импульса, передаваемой в газ, напряжение и ток разряда измерялись одновременно. Форма импульса мощности, максимум которой достигал 700 кВт, отражала распространение первичных и вторичных стримеров. Вложенная энергия в синтетический дизельный выхлоп, равная 35 мДж, рассчитывалась путем интегрирования мощности разряда на время распространения первичного стримера между двумя электродами, поскольку вторичный стример не вносит заметный вклад в образования химически активных веществ в случае коротких стримеров [73-78]. В этих экспериментах ввод электрической энергии в газ варьировался путем изменения частоты следования импульсов. Удельная энергия, вложенная за импульс, была равна $8 \cdot 10^{-5} - 1.5 \cdot 10^{-4}$ Дж/см³ и пропорционально увеличивалась с температурой.

Состав газа на выходе контролировался с помощью инфракрасного спектрометра (FTIR), который позволяет обнаруживать различные соединения, такие как NO, NO₂, CO, CO₂, C₂H₄, C₃H₆ и H₂O. Однако было выявлено, что спектры NO и NO₂ интерферируют со спектрами H₂O, и в измерениях NO и NO_x использовался хемилюминесцентный анализатор.

Особенности моделирования

Моделирование удаления NO_x проводилось на основе приближенной математической модели, которая описана в Главе 3, раздел 3.1, для плазменной очистки загрязненного газа с использованием импульсного стримерного разряда. В модели учитывается наличие неравномерного распределения химически активных веществ из-за большого количества стримерных каналов в разрядной камере и наличие последовательности из многих импульсов. После каждого импульса учитывалось изменение состава газа, вызванное химическими реакциями и диффузионными процессами внутри и вне стримерных каналов. Численное моделирование процессов конверсии проводилось с использованием специального программного комплекса RADICAL (см. раздел 3.1). Моделирование включило 159 компонентов и 803 реакции. Константы скорости реакций взяты из многих источников, в том числе [130,279,268,364-366].

При моделировании используются следующие экспериментальные данные: энергия, вложенная в газ как за импульс W_{dc} , так и за все время обработки W , частота следования импульсов f , объем реактора и скорость прокачки газа Q . Начальный радиус стримера r_{st}

определяется в соответствии с моделированием [68]. Удельный энерговклад в стример W_{st} и его доля b , идущая на образование химически активных частиц, зависят от конфигурации реактора и условий эксперимента. Параметр b неявно учитывает отклонение эффективного электрического поля от теоретически принятого, взаимное влияние стримеров друг на друга и т.д. Он был установлен таким образом, чтобы сопоставить расчетные результаты с экспериментальными данными. Предполагается, что значение b не зависит от вида добавок, а также от f и Q для данного состава газа. Следует подчеркнуть, что мы используем только одно значение, а именно b , для описания всего набора экспериментальных данных для тех же экспериментальных условий.

Концентрации активных частиц сразу после импульса разряда определяются по формуле (3.1.1). Изменение концентраций компонентов газа в результате химических реакций и диффузии внутри и вне стримерного канала определялось в результате решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений (3.1.5), (3.1.6). Плотности, рассчитанные из уравнения (3.1.1), были взяты в качестве начальных условий.

Значения G -факторов химически активных частиц, наработанных в результате диссоциации, возбуждения или ионизации электронным ударом в реакторе, были получены с использованием программы на основе решения уравнения Больцмана, код ELENLIF [367]. Этот код вычисляет функцию распределения энергии электронов по сечениям столкновений электронов и молекул, которые приведены для молекул N_2 , O_2 и CO_2 в [368,104,369] и для H_2O в [370]. Он также дает коэффициенты переноса и скорости реакций, которые зависят от состава газа и электрического поля.

Выбор G -факторов для диссоциации азота и пяти процессов для H_2O были взяты согласно [104,370] для лучшего соответствия экспериментальным результатам. Использование сечений JLA [368] дает более высокий G -фактор для N_2 ; это разница увеличивается с ростом приведенного электрического поля. В данной работе полученные значения G -факторов для воды отличаются от значений G -факторов других авторов. В [69] учитывался только один процесс (диссоциативное прилипание к H_2O), а авторы [371] допускают те же пять процессов, но с другими сечениями, что дает увеличенное (примерно в 5 раз) значение G -фактора для диссоциации H_2O . Однако основным процессом получения гидроксила является реакция H_2O с возбужденным атомом $O(^1D)$. Значение G -фактора определяется выражением (1.1).

Рассчитанные значения G -факторов как функция напряженности электрического поля показаны на рисунке 5.1.1 для синтетического дизельного выхлопа, включая $N_2/O_2/H_2O/CO_2$, с отношением 72/17/4/7. Нарботка радикалов O , $O(^1D)$, N_2^* (включая возбужденные триплетные состояния N_2) электронным ударом эффективна в диапазонах слабого электрического поля, тогда как G -фактор для атома N увеличивается с ростом электрического поля.

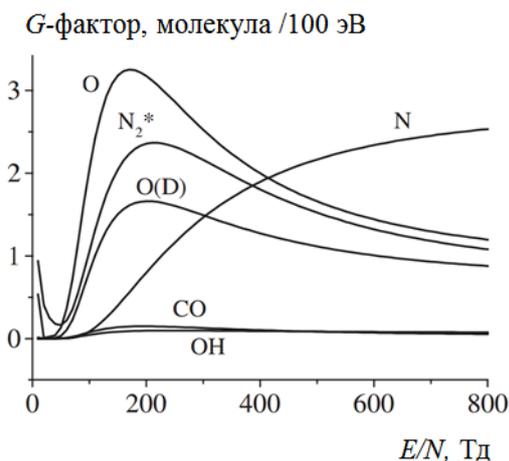


Рисунок 5.1.1 Расчетные значения G -факторов для дизельного выхлопа в смеси $N_2/O_2/H_2O/CO_2$ с соотношением 72/17/4/7

Одна из основных особенностей работы [114] состоит в учете влияния температуры на плазмо-химические процессы. В настоящее время существует мало работ, которые исследовали бы предварительный нагрев газа на динамику распространения и параметры стримера, в том числе концентрацию первичных радикалов. Обычно расчеты проводятся в стандартных условиях. В работах по моделированию химической кинетики, температура учитывается только в изменении плотности газа и констант скоростей реакций. Однако изменение плотности газа за счет роста температуры при постоянном давлении дает изменение в минимальном поле, необходимом для развития стримера [373]. Авторы показали, что минимальное электрическое поле для распространения стримера линейно уменьшается с ростом температуры. Анализ результатов нескольких авторов в статье [373] выявил расхождение между эффектами температуры и давления. Рост интенсивности излучения от стримера при более высокой температуре может объясняться ростом, как радиуса стримера, так и числа стримеров или разветвлений. Это приводит к тому, что для фиксированного напряжения и частоты следования импульсов с ростом температуры растет энергозатрат в газ за один разрядный импульс, что наблюдалось в нашей работе [114], а так же в [112,113].

В рамках используемого подхода, эффект температуры был рассмотрен с учетом экспериментальных исследований влияния температуры на свойства стримера [373] и выводов, представленных в [158], для распространения стримера в плотной среде. Согласно этим результатам следующие температурные зависимости были приняты: $E/N = \text{const}$, $r_{st} \sim N^{-1}$ или T , $D_{dif} \sim T^{1/2}$, $n_e \sim N^2$ или T^{-2} , где N – плотность газа. В этом моделировании концентрации CAS (формула (3.1.1)) изменялись с ростом температуры и с учетом изменения параметра b для фиксированной энергии W_{st} . Поскольку другие кинетические модели не учитывают стримерные особенности

разряда и используют только средние концентрации в реакторе и среднее поле в промежутке, то учесть влияние температуры на уровне развития стримера они не могут.

5.1.2 Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными Влияние добавок на удаление NO_x при комнатной температуре

В этом разделе обсуждается влияние добавок C_2H_4 и C_3H_6 на процесс окисления при $T=293$ К. Состав основного газа был $74.3\%\text{N}_2+18.3\%\text{O}_2+0.8\%\text{H}_2\text{O}+6.6\%\text{CO}_2$. Добавки имели следующие концентрации: $[\text{NO}]_0=495\text{ppm}$, $[\text{C}_2\text{H}_4]_0=516\text{ppm}$ и 955ppm , $[\text{C}_3\text{H}_6]_0=511\text{ppm}$. Измеренная удельная энергия за импульс $W_{\text{dc}}=8\cdot 10^{-5}$ Дж/см³ при частоте $f=100$ Гц. В эксперименте число импульсов варьировалось (максимально-382) в зависимости от подводимой энергии W . Расчеты проводились для большей величины W , а число импульсов достигло 900. Начальный радиус стримера, удельная энергия в стример, его доля, идущая на образование активных частиц, и коэффициент диффузии принимались равными $r_{\text{st}}=0.025$ см, $W_{\text{st}}=8\cdot 10^{-3}$ Дж/см³, $b=0.4$ и $D_{\text{dif}}=0.3$ см²/с.

Концентрация активных частиц в стримерном канале зависит от величины электрического поля. Поскольку величину E/N в головке стримера для экспериментальной установки не было возможности рассчитать, то предполагалось, что $E/N=200$ Тд. Это значение было выбрано для разумного согласия с экспериментальными данными для NO и NO_2 без добавок углеводородов (НС) при комнатной температуре. На рисунке 5.1.2 показано влияние выбора электрического поля на результаты расчетов по сравнению с экспериментальными данными. Результаты приведены в зависимости от вложенной энергии для нормальных условий ($T=293$ К, $P=1$ бар). Для трех значений E/N концентрация NO хорошо согласуется с экспериментом. Наибольшее различие в концентрации NO_2 наблюдается при электрическом поле 400 Тд. Следует отметить, что сравнение с экспериментальными данными необходимо, чтобы правильно определить концентрацию NO_2 тем методом, который использовался в работах [112,113]. Концентрации активных частиц, рассчитанные в соответствии с уравнением (3.1.1), представлены в таблице 5.1.1.

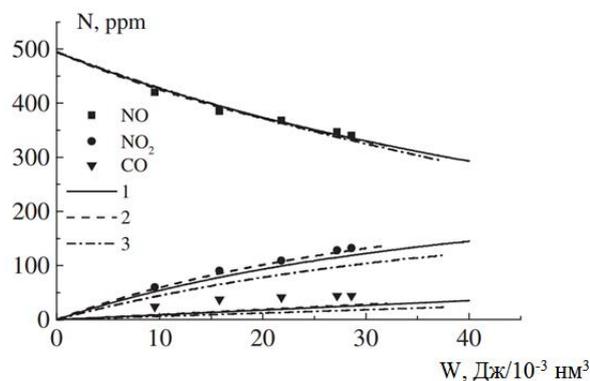


Рисунок 5.1.2 Влияние электрического поля на конверсию NO_x и наработку CO при $T=293$ К. Состав: $74.3\%\text{N}_2+18.3\%\text{O}_2+0.8\%\text{H}_2\text{O}+6.6\%\text{CO}_2$; $[\text{NO}]_0=495\text{ppm}$. Символы - экспериментальные данные, кривые - результат расчета. 1- $E/N=200$ Тд, 2- $E/N=150$ Тд, 3- $E/N=400$ Тд

Таблица 5.1.1 Концентрации активных компонентов, наработанных в стримере. $T=293$ К.
Состав: $74.3\%N_2+18.3\%O_2+0.8\%H_2O+6.6\%CO_2$

№	Компонент	Концентрация, см ³	№	Компонент	Концентрация, см ³
1	O	$6.64 \cdot 10^{14}$	11	$O_2(^1\Delta_g)$	$6.45 \cdot 10^{13}$
2	H ₂	$5.99 \cdot 10^{10}$	12	H ₂ O ⁺	$3.6 \cdot 10^{11}$
3	OH	$3.56 \cdot 10^{12}$	13	OH ⁻	$2.0 \cdot 10^{10}$
4	H	$3.22 \cdot 10^{12}$	14	CO	$2.74 \cdot 10^{13}$
5	N	$1.53 \cdot 10^{14}$	15	CO ₂ ⁺	$8.09 \cdot 10^{12}$
6	O ₂ ⁺	$1.57 \cdot 10^{13}$	16	N ₂ ⁺	$2.8 \cdot 10^{13}$
7	e ⁻	$4.71 \cdot 10^{13}$	17	N ₂ [*]	$4.71 \cdot 10^{14}$
8	O ⁻	$4.49 \cdot 10^{12}$	18	N(² D)	$1.56 \cdot 10^{12}$
9	O(¹ D)	$3.46 \cdot 10^{14}$	19	N(² P)	$7.59 \cdot 10^{11}$
10	H ⁻	$3.6 \cdot 10^{11}$	20	O ₂ ⁻	$2.0 \cdot 10^{11}$

В отличие от большинства работ, в нашей работе [114] учитывалось образование ионов на стримерной стадии и их дальнейшее участие в плазмо-химической конверсии NO в NO₂. Список реакций также включал данные [268,274]. В импульсной короне из-за больших полей в головной части стримера заметная доля энергии идет на ионизацию. Ионы, указанные в таблице 5.1.1, приводили к образованию комплексных долгоживущих ионов, таких как O₂⁻(H₂O), непосредственно реагирующих с NO с образованием H₂O и NO₃⁻. Другой канал участия ионов – дополнительная наработка NO и радикалов ·O и ·OH при рекомбинации и перезарядке ионов (см. Главу 4) [90, 91].

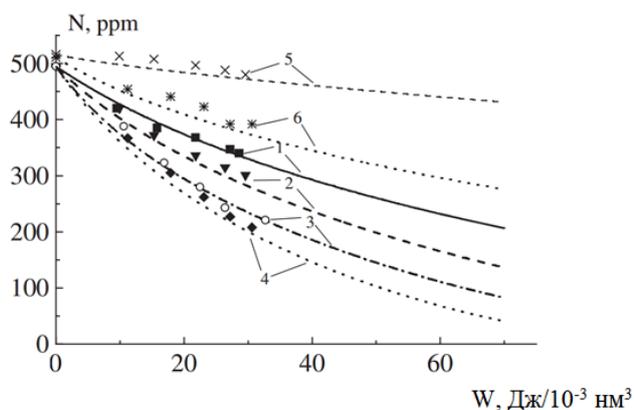


Рисунок 5.1.3 Зависимость концентраций NO и HC от вложенной энергии при $T=293$ К. Состав приведен на рисунке 5.1.2. Символы - экспериментальные данные, кривые - результаты расчетов. 1 - конверсия NO без HC, 2 - конверсия NO, $[C_2H_4]_0=516$ ppm, 3 - конверсия NO, $[C_2H_4]_0=955$ ppm, 4 - конверсия NO, $[C_3H_6]_0=511$ ppm, 5 - конверсия C₂H₄, 6 - конверсия C₃H₆.

На рисунке 5.1.3 показано изменение содержания NO и HC с ростом вложенной энергии. Химическая кинетика для HC добавок будет обсуждаться ниже. При вложенной энергии $W=30$ Дж/л относительные изменения концентраций C₃H₆ и C₂H₄ по отношению к их начальным концентрациям равны 0.73 и 0.91, соответственно. C₃H₆ более эффективен и дает заметное

уменьшение потребления энергии: 27 эВ на удаление одной молекулы NO при снижении NO на 60% по сравнению с 46 эВ с эффективностью 33% без добавок.

Расчетные концентрации NO при $T=293$ К хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Однако сравнение для NO_x следует проводить более тщательно, принимая во внимание метод измерения концентрации NO_x . В данных экспериментах хемилюминесцентный анализатор NO_x использовался для измерения NO и NO_x . В этом устройстве образец газа нагревается до температуры 900–1000 К для превращения NO_2 в NO. Другие азотсодержащие компоненты (кислоты) также будут преобразованы в NO. По этой причине этот факт при сравнении экспериментальных и расчетных результатов следует учитывать. С другой стороны, на эффективность катализатора и точность детекторной ячейки хемилюминесцентного анализатора влияют помехи от других соединений в присутствии HC, особенно альдегидов [112,113]. Хемилюминесцентные анализаторы NO_x будут измерять значительно более низкую степень конверсии NO_x , чем истинное значение, когда присутствуют альдегиды.

Эти особенности продемонстрированы на рисунке 5.1.4. Результаты для конверсии NO_x показаны для двух условий: без HC и в присутствии C_3H_6 . Для первого случая учет кислот дает хорошее согласие между расчетными и экспериментальными результатами. Во втором случае около 100 ppm CH_2O и 50 ppm CH_3CHO образуется в результате конверсии. Расчетная концентрация NO_x значительно ниже, даже с учетом кислот. Небольшое различие между экспериментальными и расчетными результатами на рисунке 5.1.2 для NO_2 может быть объяснено влиянием кислот на показания анализатора.

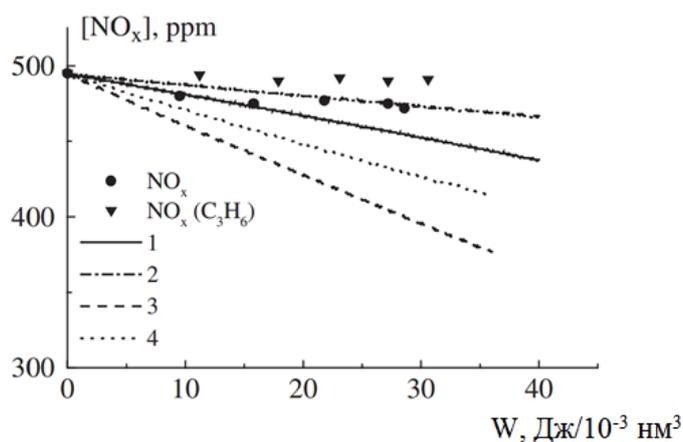


Рисунок 5.1.4 Влияние кислот и HC на конверсию NO_x . Состав приведен на рисунке 5.1.2. Символы - экспериментальные данные, кривые - результаты расчетов. 1 - $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$, без HC; 2 - $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$, без HC; 3 - $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 511$ ppm; 4 - $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 511$ ppm

Влияние температуры на удаление NO_x в присутствии C_2H_4 и C_3H_6

Содержание водяного пара в основном газе при $T=393$ К и $T=493$ К поддерживалось на уровне 4–5%, за исключением эксперимента с добавкой C_3H_6 при $T=493$ К, где содержание водяных паров было 2.3%. Как правило, смесь состояла из 71–73% N_2 , 17–17.5% O_2 , 2.3–5% H_2O и 6.7% CO_2 . Начальные концентрации NO_x в реакторе изменялись в диапазоне от 490 до 510 ppm, а добавки HC имели следующие концентрации: $[\text{C}_2\text{H}_4]_0=550$ и 545 ppm, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0=550$ и 574 ppm при $T=393$ и 493 К.

Удельная энергия за импульс изменялась в зависимости от частоты следования импульсов и температуры: $W_{dc}=(9-15)\cdot 10^{-5}$ Дж/см³. Плотность газа уменьшилась на 25% и 40% при $T=393$ и 493 К по сравнению с плотностью газа при $T=293$ К, поэтому параметры для расчетов были изменены в соответствии с их зависимостями от температуры (раздел 5.1.1). Доля b удельной энергии, идущей на образование активных частиц, принималась равной 0.3 при $T=393$ К и 0.14 при $T=493$ К. При этих значениях моделируются все эксперименты с добавками HC и без них. Таким образом, концентрации активных частиц уменьшились $\sim T^{-1}$ при $T=393$ К и $\sim T^{-2}$ при $T=493$ К по сравнению с их концентрациями при $T=293$ К. Маловероятно, чтобы концентрации CAS точно следовали законам подобия из-за разных концентраций водяного пара при разных температурах. Водяной пар сильно влияет на изменение NO.

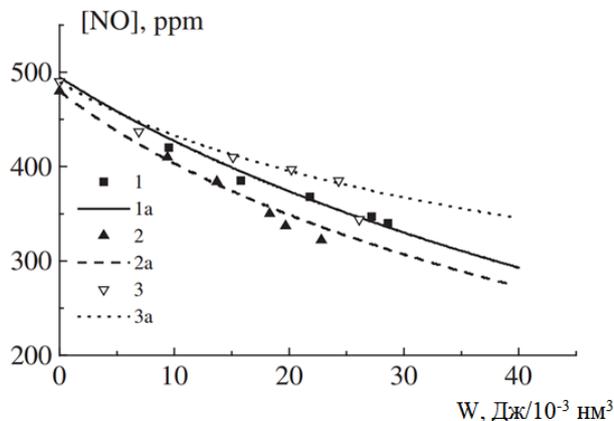


Рисунок 5.1.5 Влияние температуры на концентрацию NO в зависимости от вложенной энергии без HC. Символы - экспериментальные данные, кривые - расчетные результаты. Состав газа приведен в тексте. 1,1a - $T=293$ К; 2, 2a - $T=393$ К; 3,3a - $T=493$ К

На рисунке 5.1.5 показано изменение NO в смеси без HC для трех значений температуры в сравнении с экспериментом. Наилучшее окисление NO при $T=393$ К связано с большей концентрацией воды (4.5% в отличие от 0.8% при $T=293$ К) и, следовательно, с образованием кислоты HNO_2 в реакции молекулы NO и радикала OH. Стоимость удаления одной молекулы NO была равна 44 эВ при конверсии 36% при $W=30$ Дж/л при нормальных условиях (см. Раздел 1.4., энергозатраты на электропитание газоразрядных систем не должны превышать 3% от мощности

дизельного двигателя). С ростом температуры концентрация NO уменьшается из-за образования NO_2 в обратных реакциях $\text{O} + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ и $\text{H} + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}$ и уменьшения констант скорости в прямых реакциях. В этих экспериментах концентрация NO_x снижается на несколько процентов.

На рисунке 5.1.6 показано влияние C_2H_4 и C_3H_6 на процесс конверсии NO для разных температур. На рисунке 5.1.6 также представлено изменение концентраций HC при $T=393$ и 493 К. Результаты даны в зависимости от вложенной в газ энергии для нормальных условий ($T=293$ К и $p=1$ атм). Хорошее согласие между экспериментальными данными и результатами расчетов для HC и NO наблюдается для разных температур, кроме результатов конверсии в присутствии C_3H_6 при $T=493$ К. Возможно, это связано с условиями эксперимента, отличающегося от других режимов меньшим количеством паров воды (2.3%).

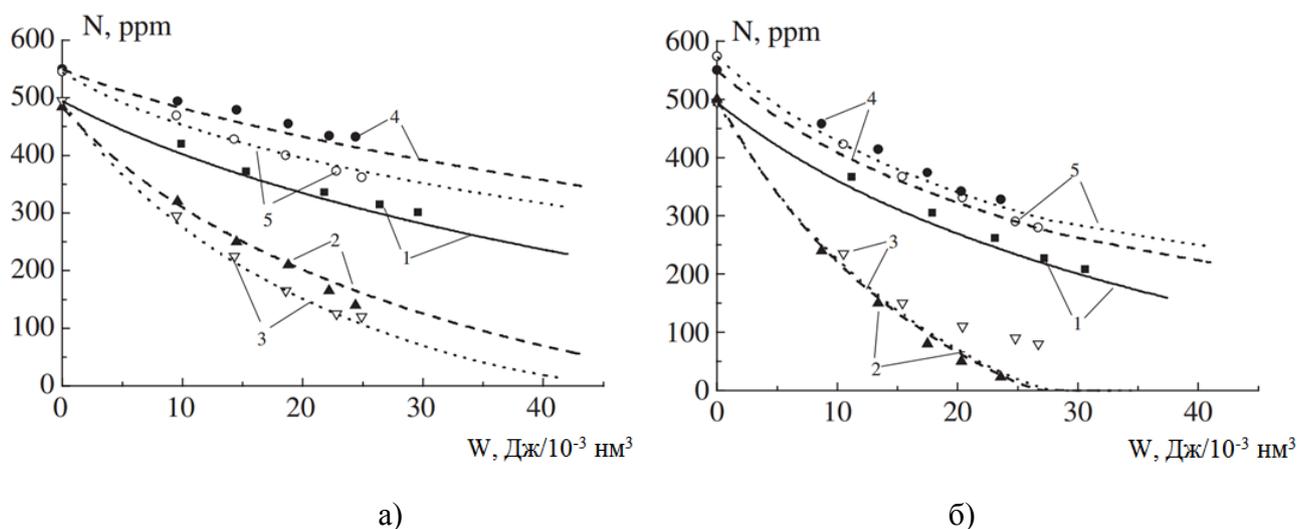


Рисунок 5.1.6 Влияние температуры на концентрации NO и углеводородов в зависимости от вложенной энергии в присутствии: а) - C_2H_4 и б) - C_3H_6 . Символы – экспериментальные данные, кривые – результаты моделирования. 1 – [NO], $T=293$ К; 2 – [NO], $T=393$ К; 3 – [NO], $T=493$ К; 4 – [C_2H_4] и [C_3H_6], $T=393$ К; 5 – [C_2H_4] и [C_3H_6], $T=493$ К. (Состав газа дан в таблице 5.1.2)

Цена удаления одной молекулы NO и эффективность окисления при значении энергии $W=30$ Дж/л представлены в таблице 5.1.2. Экспериментальные данные в присутствии C_3H_6 при $T=493$ К даны в скобках. Как видно из таблицы 5.1.2, наибольшее удаление NO в отсутствие HC достигается при $T=393$ К и ухудшается с ростом температуры. Тогда как с HC эффективность окисления NO растет с увеличением температуры. При одной и той же температуре пропилен оказывает большее влияние на конверсию NO, чем этилен. Количество удаленного NO близко к 100% при $T=393$ и 493 К и цена одной удаленной молекулы NO практически одинаковы и равны 14 эВ. В экспериментах наилучшее удаление NO_x , равное 12%, было получено при $T=393$ К в присутствии C_3H_6 . Эти результаты были достигнуты при отношении $\text{C}_1/\text{NO}_x=3.1$ для C_3H_6 и 2.2 - для C_2H_4 при степени удаления NO, равной 74% и 86%, опровергающие утверждение [20], что

80% конверсию можно достичь только при соотношении $C_1/NO_x=6$, где C_1 - число атомов углерода в молекуле, умноженное на концентрацию в ppm.

Таблица 5.1.2 Цена удаления одной молекулы NO и эффективность конверсии при значении $W=30$ Дж/л. Состав газа: (71-73)%N₂ + (17-17.5)%O₂ + (0.8-5)%H₂O + 6.7%CO₂; [NO]₀ = 480-500 ppm; [C₂H₄]₀ = 516, 550, 545 и [C₃H₆]₀=511, 550, 574 ppm для трех температур, соответственно

НС добавки	T=293 К	T=393К	T=493К
-	46 эВ	44 эВ	62 эВ
	33%	36%	25%
C ₂ H ₄	35 эВ	21 эВ	18 эВ
	43%	74%	86%
C ₃ H ₆	27 эВ	14 эВ	14(16) эВ
	60%	100%	100(84)%

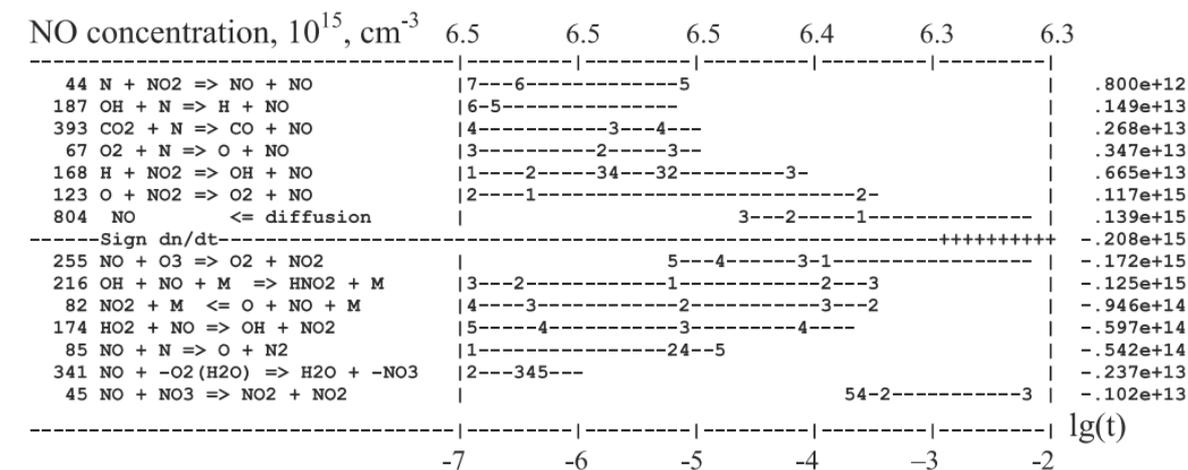
5.1.3 Особенности газофазной кинетики окисления NO в присутствии углеводородов

Кинетический механизм конверсии NO

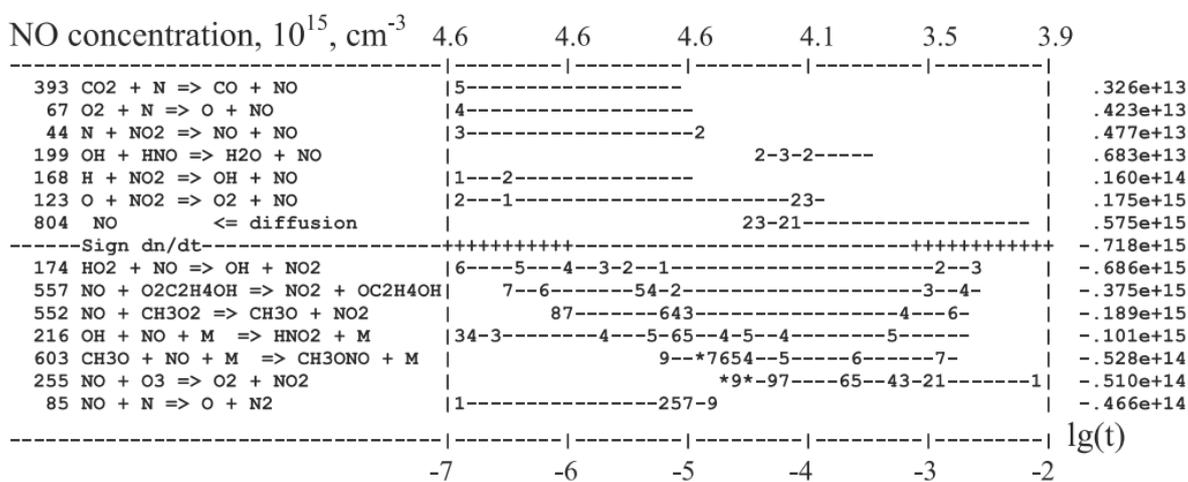
Различие в окислении NO в зависимости от температуры и типа НС объясняется разными основными реакциями. На рисунке 5.1.7 приведены диаграммы ведущих реакций, определяющих кинетику молекул NO, при вложенной энергии $W \approx 13$ Дж/л при температуре 493 К. Те же основные реакции при окислении NO будут при $T=393$. К. Описание диаграмм дано в разделе 3.1.3. С одной стороны, реакции, которые снижают концентрацию NO за счет добавок, и их рейтинг заметно отличаются от окисления NO без НС (нижняя часть диаграмм). С другой стороны, реакции, в результате которых образуются молекулы NO, практически одинаковы для всех составов газа (верхняя часть диаграмм). На диаграмме 5.1.7, а) основная реакция в снижении NO - это реакция с озоном (№ 255). После первых импульсов (при малых значениях энерговклада) озон также активно реагирует с NO в присутствии НС.

Анализ конверсии оксидов азота в воздухе и продуктах сгорания широко представлен в литературе [52,90, 91, 94,105,114]. Ниже приведен список основных реакций, которые определяют окисление NO в неравновесной плазме газового разряда. В зависимости от состава и температуры газа, и, в меньшей степени, от параметров разряда, их вклад меняется.

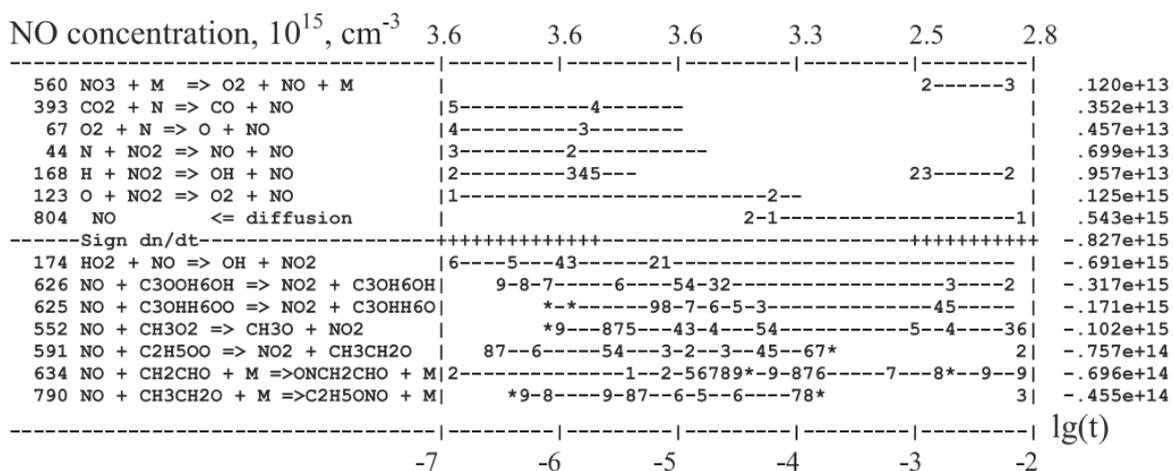




a)



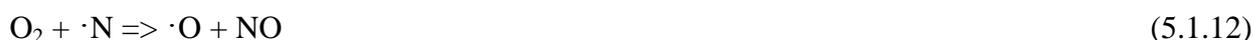
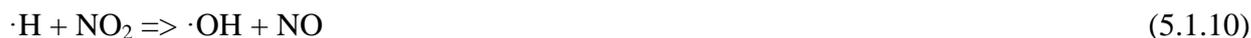
б)



в)

Рисунок 5.1.7 Диаграммы ведущих реакций, определяющих кинетику окисления NO:
 а) без добавок HC, б) - с C_2H_4 и в) - с C_3H_6 при вложенной энергии $W \approx 13$ Дж/л в следе стримера ($T=493$ К; состав: см. таблицу 5.1.2). Символы компонентов: “C3OON6OH” - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OO})\text{CH}_2\text{OH}$,
 “C3OH6OH” - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$, “C3ONH6OO” - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OO}$,
 “C3ONH6O” - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$

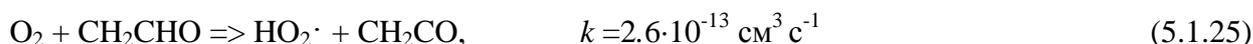
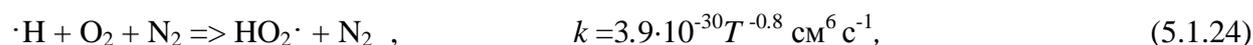
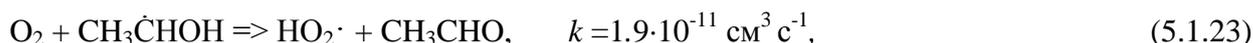
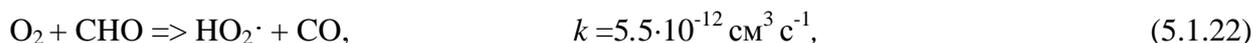
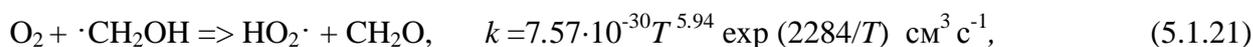
Основным процессом появления окислов азота в стримерном следе на начальной стадии конверсии (первые разрядные импульсы) является диффузия NO (5.1.8) из области вне стримерного следа (из фоновго газа), как это видно на трех диаграммах рисунка 5.1.7, но с ростом концентрации двуокиси азота диффузию опережает восстановление NO из NO₂ (5.1.6):



Положительное влияние углеводородов объясняется дополнительными реакциями, приводящими к окислению NO, и изменением вклада реакций (5.1.1)-(5.1.5). При добавлении этилена и пропилена, возникают новые реакции с метоксидом и β-гидроксиалкил пероксильными радикалами [96,100-103,114], в основном приводящие к образованию NO₂:

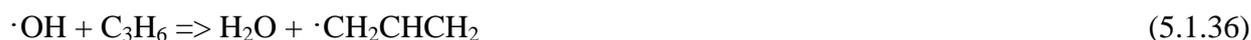
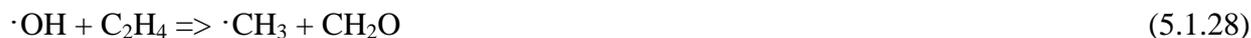


Однако ведущую роль в окислении NO уже играет радикал HO₂· (5.1.5), который, в основном, образуется в реакциях [279]:



Список основных обратных процессов (5.1.6)-(5.1.12), приводящих к образованию NO, меняется незначительно. Компоненты ·CH₂OH, CHO и CH₃·CHOH являются продуктами взаимодействия углеводородных добавок с атомами ·O и радикалом ·OH. Большое содержание

кислорода в дизельном выхлопе благоприятно для разложения молекул C_3H_6 и C_2H_4 . Но для полного окисления углеводородов до CO_2 и H_2O требуется вложить в газ гораздо больше энергии, чем для окисления NO и NO_2 . Ведущие реакции этого процесса приведены ниже [114]:



При больших энерговкладах в газ с уменьшением концентрации NO вклад этих реакций изменяется, и взаимодействие C_3H_6 с атомом $\cdot O$ становится преобладающим, согласно экспериментам [373] и нашим расчетам [114]. Основным обратным процессом, приводящим к увеличению концентрации C_3H_6 или C_2H_4 в стримерном следе, будет диффузия [114].

Взаимодействие C_2H_4 и C_3H_6 с атомом $\cdot O$

Каналы реакции C_2H_4 с атомом $\cdot O$ и полная константа скорости достаточно хорошо известны [130]:

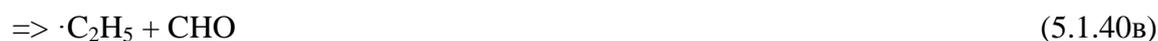


$$k = 2.25 \cdot 10^{-17} T^{1.88} \exp(-92/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}.$$

Полная константа скорости реакции $C_3H_6 + O\cdot$, представленная в различных литературных источниках, практически одинакова, однако в соотношениях между каналами и в продуктах их реакций есть много неопределенностей. Разные авторы выбирают для моделирования разные

рекомендации, что дает ту или иную степень описания эксперимента. Далее, как в нашей работе [114], проведен специальный анализ имеющихся в литературе данных по выбору тех констант и каналов реакции, которые бы при моделировании дали наилучшее согласие с экспериментом. Расчеты проводились при комнатной температуре, при которой концентрация воды равнялась 0.8% и практически не влияла на разложение пропилена. Разложение C_3H_6 было обусловлено главным образом взаимодействием с атомами кислорода. Результаты расчета с разными каналами реакции [124,126,131,374] и сравнение с экспериментом [114] представлено на рисунке 5.1.8. Лучшее согласие наблюдается для соотношений [374], которые и были выбраны в [114] для моделирования при различных температурных условиях.

В работе [124] для широкого температурного диапазона, включая комнатную температуру, предлагаются следующие каналы реакции:



Полная константа скорости для каналов (5.1.40а)- (5.1.40в) и их соотношения следующие:

$$k_{a+b+v} = 5.8 \cdot 10^{-17} T^{1.83} \exp(275/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1},$$

$$k_{a/б} = 2,$$

$$k_{a+б} / k_{в} = 3.4 \exp(-650/T).$$

Вклад каналов (5.1.40г)-(5.1.40е) очень мал, но в список реакций, использованных в работе [114], они включены. Рекомендации [124] были учтены в расчетах [115], но по их результатам нельзя судить об адекватности использованного реакционного механизма из-за отсутствия сравнения экспериментальных и вычисленных значений концентрации C_3H_6 в зависимости от вложенной в газ энергии, а также из-за неполного анализа реакционной цепи и продуктов реакций.

В работе [126] предполагалось другое распределение продуктов в реакции $C_3H_6 + O$ с равными вкладами всех каналов в полную константу скорости.



$$k = 4.0 \cdot 10^{-19} T^{2.56} \exp(569/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1},$$

$$k_a = k_б = k_в = k/3.$$

Поскольку концентрации некоторых продуктов этой реакции не согласуются с результатами эксперимента [126], такое распределение тоже нельзя считать окончательным. Реакции (5.1.41б) и

(5.1.41в) были включены в химическую кинетику по окислению NO авторами [116,117]. Результаты моделирования [116] отличались от экспериментальных данных [116], где было представлено единственное сопоставление измеренных и рассчитанных концентраций NO и NO₂ для газа, содержащего C₃H₆. В [117] приведено сравнение для смеси 90%N₂+10%O₂. Результаты для NO и углеводородов достаточно хорошо согласуется с экспериментом и отличается в 2 раза для NO₂.

Окислы пропилена (C₃H₆O) и пропионовый альдегид (C₂H₅CHO) были включены в продукты реакций авторами [131]:



Полная константа скорости и соотношение между каналами принимались равными:

$$k = 1.18 \times 10^{-11} \exp(-324/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1},$$

$$k_a = k_6 = 0.3 k,$$

$$k_b = k_7 = 0.2 k.$$

Распределение (5.1.42) использовалось при моделировании процессов очистки от NO в [96, 101] с константой скорости $k = 4.0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при $T = 453 \text{ К}$. Эта константа скорости совпадает с константой скорости при комнатной температуре, рекомендованной в [104,365]. Результаты моделирования [96,101] показаны без сравнения с экспериментом. Для некоторых важных реакций C₃H₆ и его продуктов с радикалами ·O и ·OH константы скоростей, взятые авторами из работы [375], не соответствуют константам, на которые ссылаются авторы [375]. В этих ссылках приведены другие значения констант. Более того, измерения [112] не показали наличие C₃H₆O и C₂H₅CHO при том же составе газа и температуре.

Выбор каналов реакции C₃H₆+O· и их соотношений в нашей работе [114] был сделан согласно экспериментальным исследованиям каналов этой реакции методом абсорбционной спектроскопии в [374]. Как показано в [374], наработка CH₂CHO, CHO и CH₂O довольно большая, хотя CH₂O является, в основном, вторичным продуктом, поскольку рост концентрации CH₂O начинался после незначительной временной задержки. Принимая во внимание измеренный выход продуктов и зависимость образования CH₂CHO от давления [374], следующее распределение было принято в [114]:



Полная константа скорости и доли, приходящиеся на отдельные каналы, равны:

$$k = 4.0 \cdot 10^{-19} T^{2.56} \exp(569/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1},$$

$$k_a = 0.2 k,$$

$$k_6 = 1.39 k_a = 0.28 k,$$

$$k_b = 0.52 k.$$

Распределение (5.1.43) также, по-видимому, не является окончательным решением, и требуются дальнейшие исследования с целью уточнения продуктов и соотношений между ними для этой важной реакции. Тем не менее, основанные на этих соотношениях результаты моделирования [114], хорошо согласуются с экспериментальными данными [114] по окислению NO и одновременному расходу C₃H₆ в зависимости от вложенной в газ энергии, как это хорошо видно на рисунке 5.1.8.

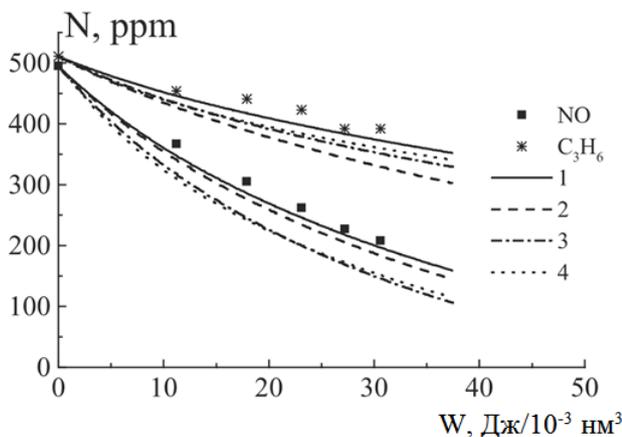


Рисунок 5.1.8 Влияние реакции C₃H₆+O на окисление NO при T=293 К. Состав газа: 74.3% N₂+18.3% O₂+0.8% H₂O+6.6% CO₂; [NO]₀ = 495 ppm и [C₃H₆]₀ = 511 ppm. Эксперимент (точки) и расчет (линии) [114]. Каналы реакции и константы скоростей взяты из 1 - [374]; 2 - [131]; 3 - [124]; 4 - [126]

Во всех перечисленных распределениях (5.1.39 -5.1.43) между каналами реакций C₂H₄+O· и C₃H₆+O· основным, с точки зрения удаления NO, является произведенный в одном из каналов метильный радикал ·CH₃. Цепочка реакций, включающая процессы с участием ·CH₃ и приводящая к конверсии NO, показана на рисунке 5.1.9 (левая ветвь). Рассчитанные концентрации промежуточных и конечных продуктов, таких как CH₂O, CH₃CHO, CH₃ONO₂, HNO₂, HNO₃, по порядку величины совпадают с экспериментальными результатами других авторов [112,113,363].

Взаимодействие C₂H₄ и C₃H₆ с радикалом ·OH

Общая реакционная схема взаимодействия этилена и пропилена с радикалом ·OH известна, но для некоторых реакций этой цепи константы скорости в явном виде отсутствуют и

есть только рекомендации по их вычислению. На основе литературных данных [130,364-366] в работе [114] были построены схемы реакций для C_2H_4 и C_3H_6 и оценены недостающие константы скоростей процессов, которые представлены в Приложении Б.

На рисунке 5.1.9 показана схема реакций, инициируемая взаимодействием C_2H_4 и $\cdot OH$. Этилен вместе с гидроксилом образует β -гидроксиалкильный радикал $\cdot C_2H_4OH$, который разлагается и дает $\cdot CH_3$, или в реакции с кислородом производит β -гидроксиалкил пероксильный радикал $\cdot O_2C_2H_4OH$. NO реагирует с $CH_3O\cdot$, $CH_3O_2\cdot$ и $\cdot O_2C_2H_4OH$, образуя метил нитрит (CH_3ONO), метил нитрат (CH_3ONO_2) и β -гидроксиалкоксильный радикал $\cdot OC_2H_4OH$. α -гидроксиалкильный радикал $\cdot CH_2OH$ взаимодействует с O_2 . Основными конечными продуктами являются NO_2 , $HO_2\cdot$ и формальдегид (CH_2O).

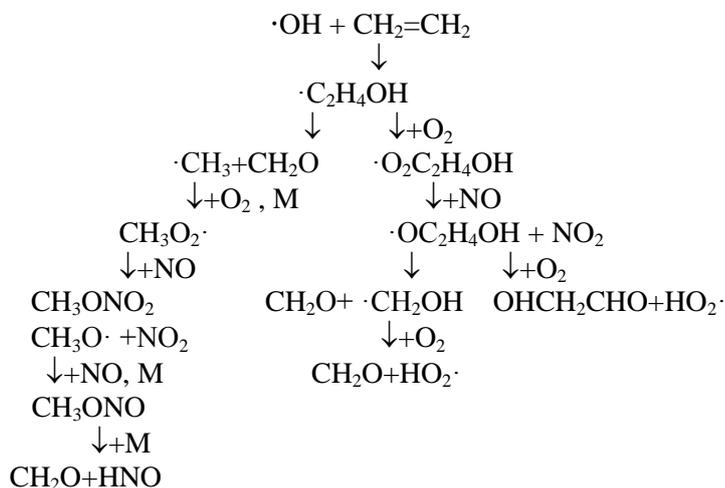


Рисунок 5.1.9 Схема реакционных путей при взаимодействии C_2H_4 с $\cdot OH$ [114]

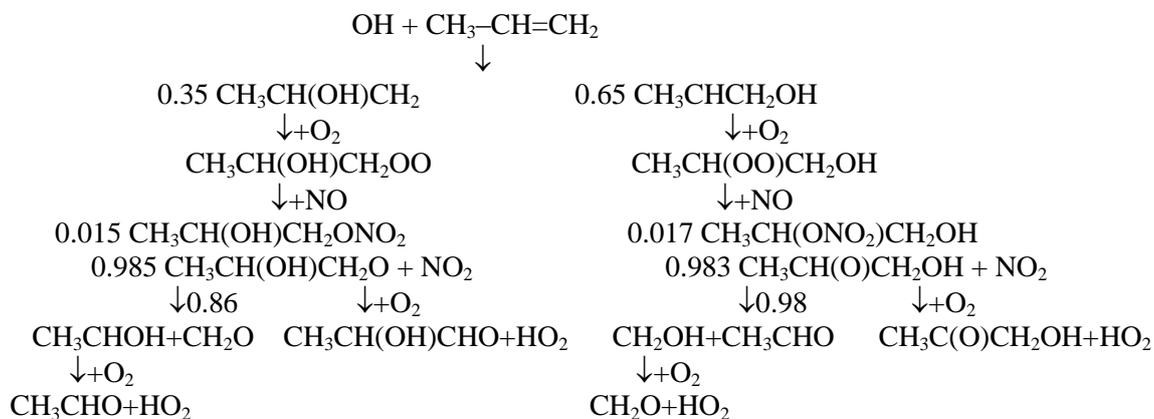


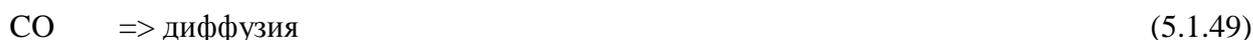
Рисунок 5.1.10 Схема реакционных путей при взаимодействии C_3H_6 с $\cdot OH$ [114]

Пропилен (C_3H_6), реагируя с $\cdot OH$, порождает две основные цепи реакций (рисунок 5.1.10), образуя β -гидроксиалкильные радикалы $CH_3CH(OH)\dot{C}H_2$ и $CH_3\dot{C}HCH_2OH$. Они взаимодействуют с кислородом и дают β -гидроксиалкил пероксильные радикалы $H_3CH(OH)CH_2OO\cdot$ и $CH_3CH(OO\cdot)CH_2OH$. Их реакция с NO приводит к разветвлению цепи, продуктами которой являются β -гидроксиалкильные нитраты (в меньшей степени), NO_2 и β -гидроксиалкоксильные радикалы, большая часть которых (86% и 98%) после разложения дает α -гидроксиалкильные радикалы ($\cdot CH_2OH$ и $CH_3\dot{C}HOH$). Как и в случае с этиленом конечными продуктами являются NO_2 , $HO_2\cdot$, CH_2O и добавляется ацетальдегид (CH_3CHO).

С точки зрения энергозатрат добавка пропилена приводит к лучшим результатам по окислению NO , чем добавка этилена, поскольку при взаимодействии C_3H_6 с $\cdot OH$ нарабатывается больше радикала $HO_2\cdot$, который приводит к превращению NO в NO_2 и образованию полезного радикала $\cdot OH$ (5.1.5), который вновь реагирует HC добавками. Несмотря на то, что в присутствии этилена и пропилена образуется много промежуточных продуктов, содержащих углеводороды и участвующих в конверсии NO , основная роль все же в этом процессе принадлежит $HO_2\cdot$.

Образование конечных продуктов конверсии NO

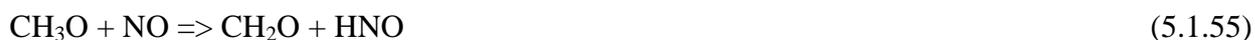
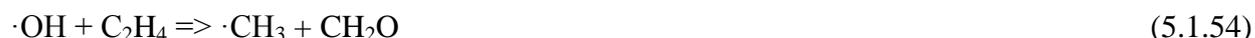
Одним из основных продуктов конверсии NO в дизельном выхлопе является монооксид углерода (CO). В литературе очень мало данных по измерению концентрации CO в газах, содержащих в качестве основных компонентов N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O [18,113,114,363]. Обычно в лабораторных условиях исследуют газы, не содержащие CO_2 [100,112,115-117,373,376]. И даже в этих условиях наблюдается значительное расхождение измеренных и вычисленных значений. В зависимости от состава и температуры концентрация CO может достигать 500-800 ppm. В наших расчетах [114], рисунок 5.1.2, концентрация CO была ниже экспериментальной величины на 35-50%. Для смеси 72.3% N_2 +17% O_2 +4% H_2O +6.7% CO_2 , $[NO]_0=500$ ppm, $[C_3H_6]_0=550$ ppm и $T=393$ К основными реакциями в кинетике образования и гибели CO являются [114]:



Первые две реакции (5.1.44) и (5.1.45) дают наибольший и сопоставимый между собой

вклад в наработку СО. На временах 10^{-9} - 10^{-7} с возбужденная молекула азота N_2^* ($\Sigma(N_2(A^3\Sigma_u^+)) + N_2(B^3\Pi_g) + N_2(C^3\Pi_g)$) приводит к образованию СО. Начальная концентрация N_2^* зависит от *G*-факторов и энерговклада в стример (формула 3.1.1) и для этого состава при $T=293$ К достаточно большая – $[N_2^*]=4.71 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Константа скорости реакции (5.1.45) равна $1.5 \cdot 10^{-10}$ см³с⁻¹ [268]. Хотя по другим источникам [150] константа скорости (5.1.45) меньше на 3 порядка. Карбонил (СНО), который, в основном, является продуктом реакций (5.1.42в), (5.1.43б) и $\cdot\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{СНО}$, приводит к образованию СО на временах, больших 10^{-7} с. Даже в отсутствии углеводов, когда СО образуется главным образом в реакции (5.1.45), расчетные значения концентрации меньше, чем измеренные, тогда как концентрации NO и NO₂ хорошо согласуются с экспериментом [114]. Скорее всего, различие в концентрациях связано с константой реакции диссоциации СО₂ электронным ударом, а, следовательно, с *G*-фактором. Также возможно, по измерениям FTIR спектр СО пересекался с каким-то другим спектром.

Среди других продуктов конверсии NO в присутствии углеводов в плазмохимическом реакторе при обработке дизельного выхлопа наибольшая концентрация наблюдается у СН₂О, до 100-300 ppm [96-98,102,112-115]. В таблицах 5.1.3 и 5.1.4 представлен список компонентов, концентрация которых имеет заметную величину в результате обработки синтетического дизельного выхлопа стримерной короной, в зависимости от температуры и углеводородной примеси [114]. При добавлении пропилена максимальная концентрация формальдегида образуется при 393 К и равна 200 ppm, а с этиленом – при $T=493$ К и равна 161 ppm. Ведущие реакции, определяющие кинетику СН₂О в стримерном следе при наличии С₂Н₄, следующие [114]:



Константы приведенных выше (и ниже) реакций взяты из [130,279], а константа скорости (5.1.52) и (5.1.61) приведены в Приложении Б. Формальдегид разлагается в реакциях с гидроксидом (5.1.59) и атомом $\cdot\text{O}$ (5.1.60), но пока в смеси есть NO, С₂Н₄, С₃Н₆ эти радикалы будут преимущественно реагировать с ними, а не с СН₂О. Тоже самое можно сказать и про ацетальдегид,

поскольку большие концентрации CH_2O и CH_3CHO связаны с обилием кислорода в смеси. Когда же концентрация NO будет близка к нулю, рост концентраций CH_2O и CH_3CHO замедлится.

CH_3CHO производится и разлагается в основном в реакциях:

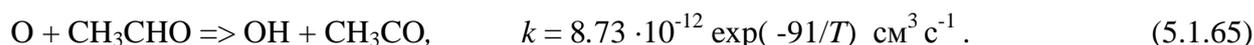
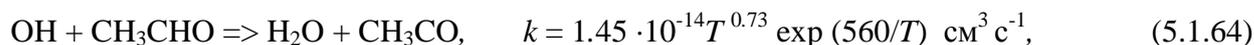
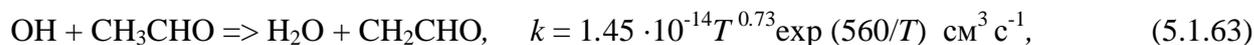
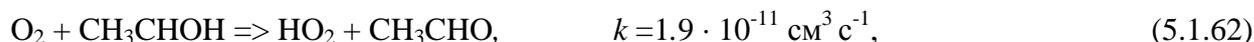


Таблица 5.1.3 Продукты конверсии NO в синтетическом дизельном выхлопе с добавлением C_2H_4 для разных температур. Концентрации даны в ppm. Энерговклад в газ $W=30$ Дж/л. Состав газа: (71-73)% N_2 +(17-17.5)% O_2 +6.7% CO_2 ; $[\text{NO}]_0 = 480\text{-}500$ ppm; $[\text{C}_2\text{H}_4]_0 = 516, 550, 545$. $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.8, 3.2, 4.8\%$ для $T = 293, 393, 493$ К [114]

Компонент	$T=293$ К	$T=393$ К	$T=493$ К
HNO_2	18	30	21
HNO_3	11	40	37
CH_2O	47	150	161
CH_4	5	13	3
CH_3ONO_2	<1	6	13
ONCH_2CHO	5	13	13
OHCH_2CHO	5	15	14

Таблица 5.1.4 Продукты конверсии NO в синтетическом дизельном выхлопе с добавлением C_3H_6 для разных температур. Концентрации даны в ppm. Энерговклад в газ $W=30$ Дж/л. Состав газа: (71-73)% N_2 +(17-17.5)% O_2 +6.7% CO_2 ; $[\text{NO}]_0 = 480\text{-}500$ ppm; $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 511, 550, 574$ ppm. $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.8, 4, 2.3\%$ для $T = 293, 393, 493$ К [114]

Компонент	$T=293$ К	$T=393$ К	$T=493$ К
HNO_2	16	18	11
HNO_3	15	48	24
CH_2O	90	200	186
CH_3CHO	51	151	144
CH_3ONO_2	3	13	15
CH_2CHCHO	2	8	7
ONCH_2CHO	12	22	20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	13	13	8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	4	12	12

Другие продукты реакций из таблиц 5.1.3 и 5.1.4, такие как CH_3ONO и CH_3ONO_2 , близки к экспериментальным значениям [112,113] ($[\text{CH}_3\text{ONO}_2]=16$ ppm при $T=453$ К [113]). CH_3ONO_2 является продуктом взаимодействия CH_3O с NO_2 и CH_3O_2 с NO . Атомы O и радикал OH разлагают CH_3ONO_2 . Акролин (CH_2CHCHO) экспериментально был зарегистрирован в [126] при изучении окисления C_3H_6 при $T=530\text{--}740$ К, но другого состава газа, что не позволило в [114] сравнить результаты. CH_2CHCHO образуется в реакциях $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ с O_2 и CH_2CHCH_2 с атомом O и

CH_3O_2 , а при разложении реагирует с атомами О и радикалами ОН. Относительно кислот HNO_2 и HNO_3 следует сказать, что их концентрация очень сильно зависит от состава смеси и температуры. Возможно, величина соотношения между концентрациями кислот и альдегидов по-разному влияет на показания хемиллюминесцентного анализатора NO_x .

Особенности конверсии NO при наличии в дизельном выхлопе окислов серы

Как уже говорилось выше, энергетическая эффективность конверсии NO в дизельном выхлопе улучшается в присутствии пропилена и этилена. В плазменном реакторе NO, благодаря описанным выше реакциям, превращается в NO_2 . Использование на следующей стадии очистки катализатора, приводит к частичному поглощению и восстановлению двуокиси азота до молекулярного азота. Катализатор будет работать надежно, если в топливе не содержатся оксиды серы, которые образуют в реакторе серную кислоту, отравляющую катализатор.

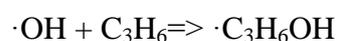
В работе [20] была экспериментально и численно исследована возможность эффективного окисления NO в NO_2 при наличии C_3H_6 в синтетическом дизельном выхлопе, содержащем двуокись серы, без окисления SO_2 в SO_3 , и как следствие, в H_2SO_4 . Константа скорости реакции $\cdot\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6$ много больше, чем константа реакции $\cdot\text{OH} + \text{SO}_2$. Поэтому ожидалось, что большая часть радикалов ОН прореагирует с C_3H_6 , и уровень окисления SO_2 будет снижен даже при большой концентрации H_2O . При моделировании было получено подавление окисления SO_2 в присутствии C_3H_6 в смеси, не содержащей NO. Исследования проводились при высокой концентрации SO_2 , равной 500 ppm, тогда как в реальном дизельном выхлопе она не превышает 50 ppm.

Чтобы оценить степень влияния пропилена на конверсию оксидов серы в присутствии NO, в наших работах [21,377] на основе расчетов [114] при $T=493$ К было проведено моделирование для следующего состава газа: $71.5\% \text{N}_2 + 17.1\% \text{O}_2 + 4.8\% \text{H}_2\text{O} + 6.6\% \text{CO}_2$, $[\text{NO}]_0 = 495$ ppm, $[\text{SO}_2]_0 = 50$ ppm, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 545$ или 1500 ppm. Как показали расчеты, при значении вложенной в газ энергии $W=30$ Дж/л концентрация SO_2 уменьшилась до 49.3 ppm для обеих концентраций C_3H_6 , и до 49.4 ppm – в отсутствии C_3H_6 .

Общепринятая кинетическая схема превращения двуокиси серы в серную кислоту выглядит следующим образом:



Несмотря на убыль радикалов $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{O}$ при взаимодействии с C_3H_6 ,



дополнительное образование $\text{HO}_2\cdot$ в реакции



и в цепочке реакций с NO, (см. рисунок 5.1.10):



дает заметный рост концентрации SO₃ в реакции



Эта реакция компенсирует гибель ·OH и ·O радикалов в присутствии NO и C₃H₆. SO₃ приводит к образованию серной кислоты (5.1.69). В зависимости от катализатора, 1 ppm H₂SO₄ может быть достаточным для его отравления. Если концентрация водяных паров составит 10%, подавление образования H₂SO₄ пропиленом может быть проблематично, и необходимо проводить специальные исследования. Экспериментальные результаты [378] также свидетельствуют, что присутствие пропилена не подавляет образование серной кислоты.

5.2 Моделирование конверсии нафталина в биогазе

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в работах [362,379-381].

Как уже обсуждалось в разделе 1.5, необходимо найти энергетически эффективные способы удаления тяжелых углеводородов из биогаза. Из таблицы 1.5 видно, что удаление плазменными способами различных углеводородов очень энергоемко: сотни и тысячи джоулей на литр смеси при средней эффективности удаления ~70%. В данном разделе рассматривается удаление нафталина (C₁₀H₈) из различных газов, в том числе, биогаза, с помощью импульсного коронного разряда для условий, близких к условиям экспериментов [137-139], проведенных в Эйндрховенском техническом университете, Нидерланды. В качестве тяжелого углеводорода был выбран нафталин, который в биогазе составляет почти 18% по массе, согласно таблице 1.4, является наиболее стабильным и трудно разлагаемым веществом, состоящим из двух бензольных колец с общим молекулярным весом 128.15 г/моль.

В настоящее время не хватает знаний о продуктах и каналах реакций с участием тяжелых углеводородов. Без решения этой проблемы нельзя сделать вывод о токсичности продуктов после очистки газа с помощью разряда. Целью работы было выявить основные механизмы, которые управляют процессом очистки.

5.2.1 Описание эксперимента и особенностей моделирования

Краткое описание эксперимента

В работах [137-139] экспериментально изучалось удаление нафталина импульсным коронным разрядам в чистом азоте, в смесях азота (основного компонента) с H₂, CO, CO₂ и H₂O и

в биогазе с типичным составом $50\%N_2+20\%CO+12\%CO_2+17\%H_2+1\%CH_4$ при начальном содержании $C_{10}H_8$ около 1000 ppm. Реактор, использованный в этих работах, имел конфигурацию проволока-цилиндр; газ циркулировал через реактор, который являлся частью циркуляционного контура (см. рисунок 5.2.1). Импульсный коронный разряд обрабатывал газ в течение некоторого интервала времени τ_{R1} , за один цикл число импульсов могло быть от нескольких сотен до нескольких тысяч. После каждого цикла газ анализировали методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Количество прогонов по контуру продолжалось до тех пор, пока не происходила практически полная конверсии $C_{10}H_8$. В результате этих экспериментов была получена зависимость оставшейся мольной доли нафталина от удельной энергии, вложенной в разряд. Параметры, при котором проводились эксперименты, следующие: подаваемое напряжение $U=40-100$ кВ, объем системы реактор-трубка $V_{syst}=300$ л, объем реактора $V_R=150$ л, частота следования импульсов $f=50$ Гц, скорость прокачки газа $Q=240$ нм³/ч, температура газа $T \sim 500$ К, энергия, вкладываемая за импульс $E_p=1-1.4$ Дж/импульс, полная вложенная энергия $E_{exp}=100-300$ Дж/л. Дополнительную информацию об этих экспериментах также можно найти в разделе 1.5.

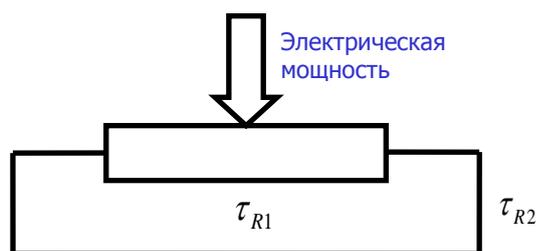


Рисунок 5.2.1 Схематичное изображение реактора с указанием времени нахождения смеси в камере с коронным разрядом τ_{R1} и времени нахождения в циркуляционной трубке τ_{R2}

Описание моделирования

В данной работе представлены результаты численного моделирования удаления нафталина импульсным коронным разрядом. Моделирование процесса очистки включает описание двух стадий. Первая, быстрая стадия ($\sim 2 \cdot 10^{-8}$ с) - это наработка разрядом первичных активных частиц (радикалов, ионов, возбужденных молекул и атомов), причем разряд имеет филаментированную структуру в виде тонких плазменных нитей - стримеров, распространяющихся внутри разрядного промежутка. Концентрации первичных активных частиц являются входными параметрами для моделирования второй, медленной стадии ($\sim 4 \cdot 10^{-2}$ с): цепочки химических превращений, которые они инициируют.

1.Стримерная стадия. Для моделирования распространения стримера необходимы знания кинетических и транспортных коэффициентов для электронов (скорость дрейфа, коэффициент ионизации) в зависимости от состава газа. Плотность первичных активных частиц, производимых

стримерами, оценивается с помощью соответствующих G -факторов - количества частиц, произведенных электронным ударом на 100 эВ вложенной электрической энергии. Для расчета G -факторов необходимо знать коэффициенты скорости процессов диссоциации и возбуждения частиц электронным ударом. Все кинетические и транспортные коэффициенты как функции приведенного электрического поля E/n (где E - электрическое поле, а n - плотность газа) получаются путем усреднения соответствующих сечений процессов с функцией распределения энергии электронов (ФРЭЭ). ФРЭЭ рассчитывается с использованием кода BOLSIG+[99], а наборы данных с электронно-молекулярными сечениями собраны в [99,382]. Сечения диссоциации молекул, необходимые для оценки G -факторов, взяты из [104] (для N_2) и [369] (для других компонентов биогаза). Отметим, что диссоциация молекул электронным ударом происходит через возбуждение электронных состояний с последующей преддиссоциацией [369]. Эффективные сечения диссоциации определяются конкуренцией процессов преддиссоциации и столкновительного тушения и, следовательно, могут уменьшаться с ростом плотности газа. Данные, приведенные в [369], получены путем анализа экспериментальных данных при низких плотностях (обычно при давлениях газа ниже 102-103 Па). Поэтому использование этих данных при высоких плотностях газа дает оценки значений G -факторов сверху.

На рисунке 5.2.2 показаны приведенный коэффициент ионизации α/n и средняя энергия электронов $\langle \varepsilon \rangle$ в диапазоне приведенного электрического поля E/n , относящегося к распространению стримера в биогазе $N_2:CO:CO_2:H_2=0.51:0.20:0.12:0.17$, воздухе и азоте. Видно, что транспортные и кинетические коэффициенты в биогазе близки к воздушным. Это позволяет при моделировании стримера в смесях на основе азота, включая биогаз, использовать те же данные о переносе и кинетике, что и в воздухе.

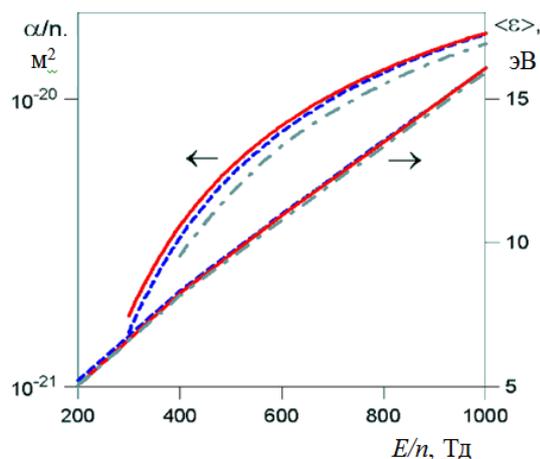


Рисунок 5.2.2 Коэффициент ионизации и средняя энергия электронов в зависимости от E/n . Сплошная линия - биогаз, пунктир - воздух, точка-пунктир - N_2 [362]

Помимо ионизации газа электронным ударом, существенный эффект на параметры стримера оказывает другой процесс ионизации: образование электронов-предшественников перед фронтом стримера при поглощении ионизирующего излучения, испускаемого головкой стримера. В смесях $N_2:O_2$ основным источником электронов-предшественников является ионизация молекул O_2 при поглощении фотонов, испускаемых возбужденными молекулами N_2 [383]. Механизм фотоионизации в чистом азоте и его смесях с газами, отличными от кислорода (такими как биогаз), неясен. В наших расчетах коэффициент фотоионизации в биогазе и других азотных смесях по аналогии с чистым азотом [384] принимался равным $\psi=10^{-2}\psi_{\text{air}}$, используя выражение для коэффициента фотоионизации в воздухе ψ_{air} из [383].

Для моделирования динамики распространения положительных стримеров используется двумерная модель, аналогичная описанной в [68,69]. На рисунке 5.2.3 приведено распределение электрического поля вдоль оси стримера для двух моментов времени распространения положительного стримера в биогазе $N_2:CO:CO_2:H_2:CH_4=0.50:0.20:0.12:0.17:0.01$ при атмосферном давлении и температуре газа 600 К (при плотности газа n , в два раза меньшей, чем нормальная, что соответствует атмосферному давлению и комнатной температуре) в зазоре сферы с плоскостью длиной 2 см и радиусом сферы 0.2 см, при приложенном напряжении 8 кВ.

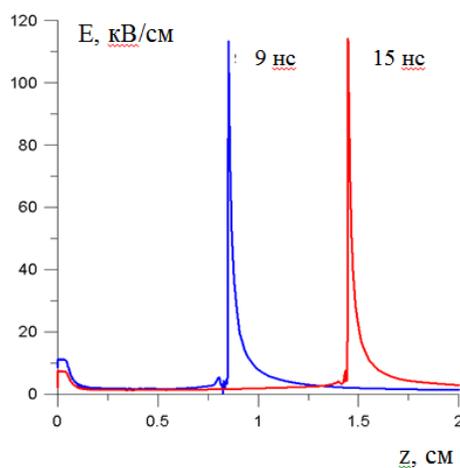


Рисунок 5.2.3 Напряженность поля на оси стримера [362]

Электрическое поле в головке стримера E_h (рисунок 5.2.3) практически постоянно при распространении стримера, что соответствует приведенному электрическому полю $E_h/n=900$ Тд. Близкие значения E_h/n были получены при моделировании стримера в выхлопных газах при нормальной плотности газа [69]. Плотность электронов в канале стримера n_e заметно не изменяется во время распространения стримера, составляя около 10^{14} см $^{-3}$, что почти в четыре раза меньше, чем при нормальной плотности газа [69], в соответствии с законом подобия $n_e \sim n^2$ (см., например, [68]). E_h/n не зависит от плотности газа [68].

Поскольку поле в стримере переменное, то формула (3.1.1) для G -факторов изменит свой вид:

$$G_j = \sum G_{ij} = 100 \text{ (эВ)} \cdot \sum (n_j/n \cdot F_{ij}), \quad F_{ij} = \frac{1}{eE_h^2} \int_{E_c}^{E_h} R_{ij} dE, \quad (5.2.1)$$

где R_{ij} - коэффициент скорости реакции (отношение константы скорости реакции к скорости дрейфа электронов) для образования компонента сорта j при столкновениях электронов с молекулами сорта i (например, атомы О в рассматриваемой смеси получаются при диссоциации молекул СО и СО₂); E_c – поле в канале стримера, n_j - концентрация молекул сорта j . Согласно нашему предположению, что коэффициент ионизации и эффективность фотоионизации не зависят от состава смеси (для смесей без кислорода и с высоким содержанием азота), параметры стримера и, следовательно, парциальные значения F_{ij} также не зависят от состава смеси. Согласно выводам работы [69], изменение давления газа, температуры, приложенного напряжения и геометрии разрядного промежутка не оказывает заметного влияния на парциальные значения F_{ij} . Это позволяет оценить набор значений F_{ij} по результатам расчетов распространения стримера для одного из вариантов и использовать этот набор в качестве входных параметров для моделирования второго этапа процесса очистки. Таким образом полученные оценки F_{ij} для чистых газов дают следующие значения G_{ij} : $G_{\text{СН}_3, \text{Н}}=6.0$, $G_{\text{Н}}=2.6$, $G_{\text{СО}, \text{О}}=0.5$, $G_{\text{ОН}}=0.02$, $G_{\text{С}, \text{О}}=0.6$, $G_{\text{Н}}=0.25$, $G_{\text{N}(2\text{D})}=0.25$, $G_{\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)}=2.2$, $G_e=0.7$. Значение $G_{\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)}$ для наработки $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$ оценивается с учетом каскадных переходов из высших триплетных и синглетных состояний. Предполагается, что доминирующим каналом диссоциации азота является реакция $\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^2\text{D})$ [385].

Помимо нейтральных активных частиц, стримерные разряды производят электроны и ионы. Первичные положительные ионы (N_2^+ , CO^+ , CO_2^+ , H_2^+) в цепочке быстрых ион-молекулярных реакций (с типичным временем $\sim 10^{-9}$ с) превращаются в более стабильные положительные ионы. Получившиеся ионы рекомбинируют с электронами, время рекомбинации составляет около 10^{-8} с. Как ионно-молекулярные реакции, так и процесс электрон-ионной рекомбинации являются дополнительными источниками нейтральных активных частиц (для диссоциации молекул газа электронным ударом в головке стримера). Относительный вклад этих источников в G -факторы для большинства первичных нейтральных активных компонентов довольно невелик. В нашем подходе этот вклад оценивается примерно. Предполагается, что доминирующим стабильным ионом является N_4^+ (в чистом N_2 и его смесях с H_2), H_2O^+ (в смесях, включающих H_2O) или CO_2^+ (в смесях, включающих CO_2). Доминирующими каналами диссоциативной рекомбинации этих ионов являются:



(Предполагается, что в реакции (5.2.4) атомы кислорода образуются, главным образом, в возбужденном состоянии). Эффектом образования ионов $C_{10}H_8$ в ионно-молекулярных реакциях с участием молекул нафталина можно пренебречь, поскольку время этого процесса составляет около 10^{-7} с (при плотностях молекул $C_{10}H_8$ около 10^{16} см $^{-3}$ и константах скорости $\sim 10^{-9}$ см 3 /с [163]), что значительно больше времени диссоциативной рекомбинации.

В таблице 5.2.1 приведены значения G -факторов (оцененные с учетом диссоциации при электронном ударе и процессов с участием ионов) в чистом азоте, смеси 10%CO $_2$ +90%N $_2$, 10%CO $_2$ +10%CO+80%N $_2$ и биогазе N $_2$:CO:CO $_2$:H $_2$:CH $_4$ =0.50:0.20:0.12:0.17:0.01. Эти данные используются при моделировании второй стадии процесса очистки.

Таблица 5.2.1 G -факторы (G_j) в смесях: в чистом N $_2$ (I), 10%CO $_2$ +90%N $_2$ (II), 10%CO $_2$ +10%CO+80%N $_2$ (III) и биогазе (IV).

	I	II	III	IV
H	–	–	–	0.5
C	–	–	0.06	0.12
N $_2$ (A $^3\Sigma$)	2.94	2.02	1.79	1.12
N	0.25	0.23	0.2	0.13
N(2D)	0.25	0.23	0.2	0.13
O	–	0.05	0.11	0.18
O(1D)	–	0.7	0.7	0.7
CO	–	0.75	0.75	0.76
CH $_3$	–	–	–	0.06

Поскольку парциальные значения F_{ij} зависят от E_H/n , а E_H/n может незначительно отличаться в зависимости от выбора коэффициента фотоионизации ψ , то поскольку ψ для биогазовой смеси не известен, в нашем моделировании распространения стримера он был принят такой же, как в чистом азоте, что дало величину около 900 Td. Изменение ψ на порядок величины приводит к изменению E_H/n в пределах 700-1100 Td. Соответствующее изменение парциальных значений F_{ij} не превышает $\pm 20\%$.

Плотности активных частиц n_j , а также электронов n_e , меняются в зависимости от относительной плотности газа δ (отношение плотности газа к его нормальному значению при 1 бар и 300 К) как δ^2 [68]. Они оцениваются следующим образом:

$$n_j = \frac{G_j}{G_e} n_e, \quad (5.2.5)$$

где G -фактор для образования электронов в рассматриваемых газовых смесях составляет $G_e \approx 0.7$, а n_e составляет около $5 \cdot 10^{14} \delta^2$ см $^{-3}$.

2. Постразрядная стадия. Моделирование конверсии нафталина в реакторе выполнялось с использованием математической модели и программного комплекса RADICAL, описанного в

Главе 3, а также в работах [91,111]. Модель учитывает, что энергия выделяется в тонких стримерных каналах (что приводит к пространственной неоднородности плотности частиц внутри реактора), и энергия вкладывается дискретно в течение многих импульсов. Модель учитывает химические реакции в следе стримера, расширяющегося вследствие диффузии, и вне его, и изменение состава газа, вызванного предшествующими импульсами. Изменение концентраций компонентов n_j описывается системой уравнений (3.1.5).

Учитывалась особенность реактора, используемого в экспериментах [137-139], состоящего из активной (разрядной) зоны и «мертвой» зоны (циркуляционная трубка – неактивная часть реактора). Число импульсов, обрабатывающих газ, за время циркуляции составляет $N_{pulse} = f \cdot \tau_{R1} = f \cdot V_R / Q$, где f – частота следования импульсов, $\tau_{R1} = V_R / Q$ – время пребывания обрабатываемого газа в зоне разряда в течение одного цикла, V_R – объем разрядной камеры, Q – скорость потока. Средняя вложенная удельная энергия в систему W_{syst} за один цикл составляет

$$W_{syst} = \frac{E_p}{V_{syst}} \cdot N_{pulse} = \frac{E_p}{Q} \cdot f \cdot \frac{V_R}{V_{syst}}, \quad (5.2.6)$$

где V_{syst} – общий объем системы (сумма объемов разрядной камеры и «мертвой» зоны), а E_p – энергия разряда за импульс. Количество циклов N_{cyc} во время обработки связано с полной удельной вложенной энергией E_{exp} как $N_{cyc} = E_{exp} / W_{syst}$. В нашей модели для оценки части объема, занимаемой стримерами, используется удельная вложенная энергия W_{st} в стример, которая оценивается как $W_{st} = n_e / G_e \cdot 100 \text{эВ} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{Дж/эВ}$. Влияние температуры на процесс удаления рассматривается аналогично тому, как описано в разделе 5.1 (Глава 5) и [114]. Расчеты химических превращений выполняются как для зоны разряда, так и для внешней части реактора.

Химическая кинетика включала 345 элементарных реакций между 79 компонентами и описывала процессы, в которых участвуют как активные частицы, наработанные на стадии стримера (возбужденные молекулы и атомы, некоторые радикалы), так и частицы, образующиеся на стадии после разряда. Данные о реакциях взяты из [150,159-162,279] и других источников, указанных в [91,111,114].

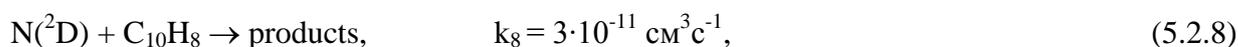
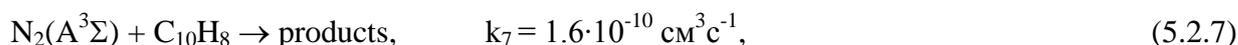
5.2.2 Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными

Моделирование проводилось для давления 1 бар и температуры 200° С, для $Q = 240 \text{ нм}^3/\text{ч}$, $f = 50 \text{ Гц}$, $E_p = 1-1.4 \text{ Дж/импульс}$, $V_{syst} = 300 \text{ л}$, $V_R = 150 \text{ л}$, $E_{exp} = 100-300 \text{ Дж/л}$ (что соответствует $\delta = 0.6$, $W_{st} = 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^3$, $N_{pulse} = 70$, $W_{syst} = (2.3-3.3) \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^3$, $N_{cyc} = 300-1000$, $t_R = \tau_{R1} + \tau_{R2} = 1.4-2.8 \text{ с}$), концентрация нафталина была в диапазоне 800-1100 ppm.

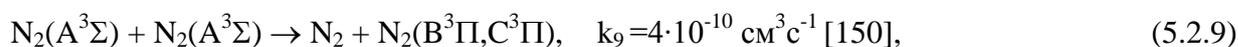
Поскольку биогаз является многокомпонентной смесью, а N_2 является его доминирующим компонентом, моделирование было начато с самого простого состава: с чистого азота. Добавление

к азоту других компонентов, таких как CO_2 , CO , H_2 и CH_4 , позволяет выявить ведущие процессы и вещества, которые влияют на разложение нафталина. Ниже приведены результаты расчета удаления нафталина для четырех газовых составов с использованием G -факторов из таблицы 5.2.1 и их сравнение с экспериментальными данными [137-139].

Чистый азот. На рисунке 5.2.4 показана оставшаяся доля нафталина в зависимости от удельной энергии, вложенной в чистый N_2 . В этом случае только три первичных активных компонента: возбужденные молекулы $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$ и атомы N в основном и возбужденном состояниях, создаются разрядом (см. таблицу 5.2.1, столбец I). Ведущими реакциями разложения нафталина являются:



(константы скорости для процессов (5.2.7) и (5.2.8) были взяты согласно данным [150] для реакции C_6H_6 с $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$, и для реакций различных углеводородов с $\text{N}(\text{D}^2)$, так как данные для нафталина отсутствуют). По мнению авторов [143], $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$ может разрушить углеводородное кольцо: один атом азота встраивается в кольцо, открывая его, а другой атом становится свободным. В реакции (5.2.8) атом H может высвободиться [150]. К сожалению, данные о продуктах этих реакций отсутствуют. Конкурирующий процесс для удаления $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$ - это самогашение:



за которым следуют:



С уменьшением концентрации нафталина относительный вклад реакции (5.2.9) в потери $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$ увеличивается.

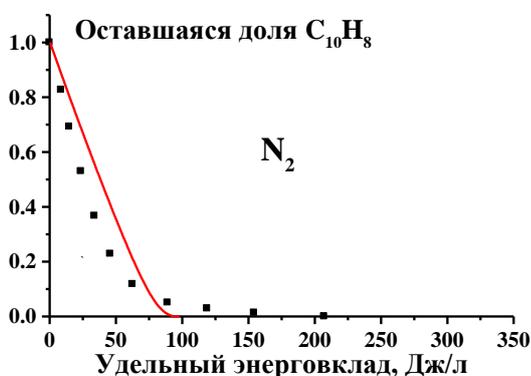
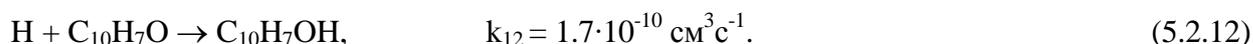
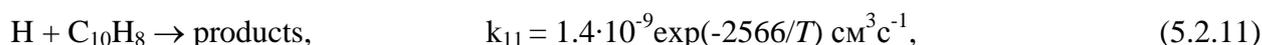
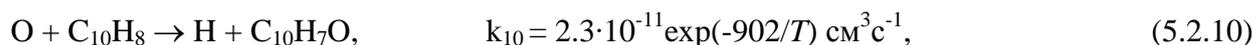


Рисунок 5.2.4 Разложение нафталина в чистом азоте в зависимости от полной удельной энергии E_{exp} . Символы – эксперименты [137-139], линия – расчет [362]

Смесь 90%N₂ + 10%CO₂. С добавлением CO₂ в N₂ удаление C₁₀H₈ становится менее эффективным (см. рисунок 5.2.5; различные наборы символов соответствуют различным наборам экспериментальных данных, полученных в аналогичных условиях). G-факторы для N₂(A³Σ) становится меньше (таблица 5.2.1, столбец II), поскольку доминирующая ион-молекулярная реакция приводит к образованию иона CO₂⁺ вместо N₄⁺ в чистом N₂, изменяя доминирующий канал диссоциативной рекомбинации. Вклад реакции (5.2.7) в процесс удаления уменьшается, однако дополнительные каналы удаления нафталина в реакциях с атомами O и H [279] становятся значимыми (хотя и менее эффективными):



Продукты реакции (5.2.10) взяты по аналогии с продуктами реакции атома O с бензолом. Продукты реакции (5.2.11) при низких температурах неизвестны [279]. Отметим, что в [159] рассматривается только один канал реакции H с C₁₀H₈ с образованием H₂ и C₁₀H₇, причем константа скорости принята аналогичной константе скорости реакции H+C₆H₆→H₂+C₆H₅. Однако, известно, что для бензола канал с образованием H₂ при температурах ниже 1000 К гораздо менее эффективен, чем другие каналы реакции H с C₆H₆ [279].

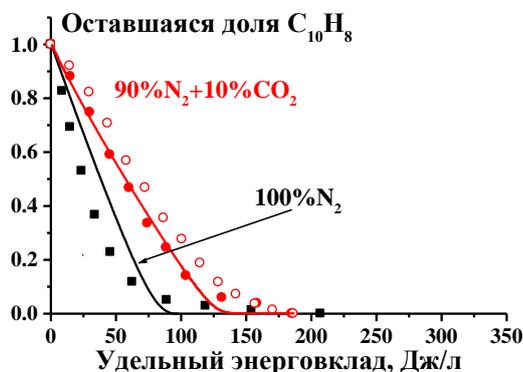
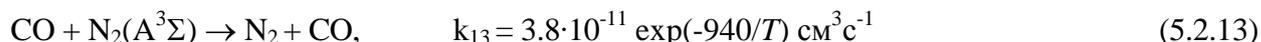
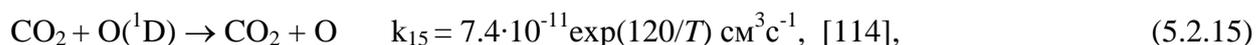
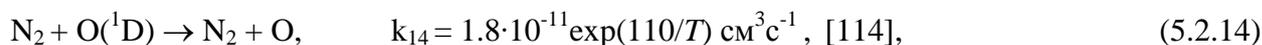


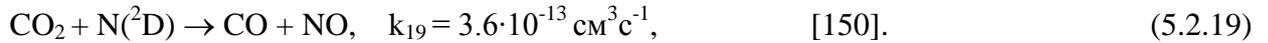
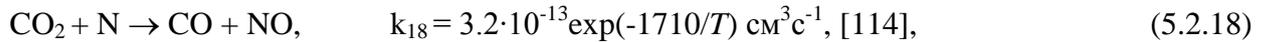
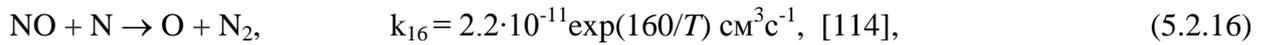
Рисунок 5.2.5 Разложение нафталина в смеси 90%N₂+10%CO₂ в зависимости от удельной энергии. Символы – эксперименты [137-139], линия – расчет [362]

Роль реакции (5.2.7) в смеси N₂:CO₂ меньше, чем в чистом N₂, также из-за быстрого тушения N₂(A³Σ) молекулой CO [150]:

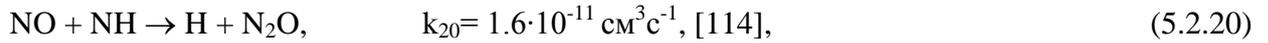


Атомы O появляются как на стадии стримера, так и в виде продукта тушения O(¹D) и реакций с участием NO и N₂(A³Σ):

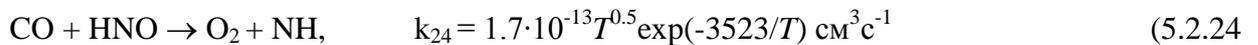
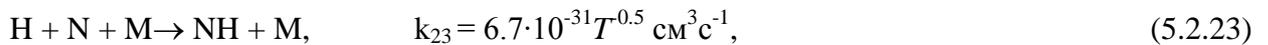




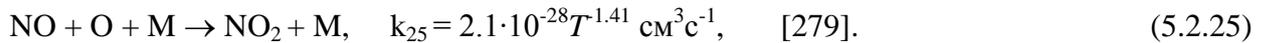
Результаты расчетов показывают, что образование NO во время обработки смеси разрядом помогает снизить концентрацию C_{10}H_8 , поскольку NO реагирует с NH с образованием O, OH и H



Радикал NH возникает главным образом в реакциях [114]:



Атомы H гибнут, в основном, в реакциях (5.2.11) и (5.2.12). С уменьшением концентрации нафталина потеря атомов O становится важной в реакциях, отличных от (5.2.10), увеличивая скорость окисления NO:



Содержание NO достигает максимального значения 50 ppm, а затем снижается до нуля (см. рисунок 5.2.6).

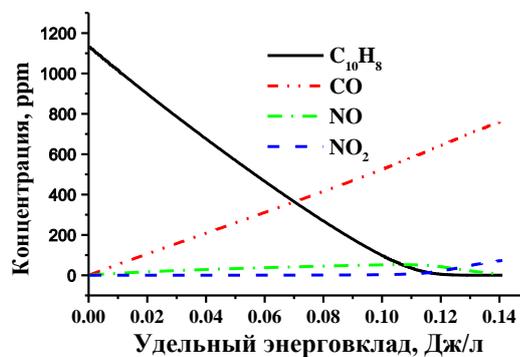


Рисунок 5.2.6 Концентрации некоторых компонентов в зависимости от удельной энергии в смеси 90% N_2 + 10% CO_2 [362]

Смесь 80% N_2 +10% CO_2 +10% CO . Сильное влияние CO на разложение C_{10}H_8 из-за увеличения скорости тушения $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$ в реакции (5.2.13) продемонстрировано на рисунке 5.2.7. Новый процесс диссоциации CO электронным ударом дает дополнительное количество атомов O и новый первичный активный компонент, а именно атом C (таблица 5.2.1, столбец III). В связи с ростом концентрации O скорость разложения C_{10}H_8 в реакции (5.2.10) увеличивается, однако этот процесс не так эффективен, как разрушение при столкновениях с $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$ (реакция (5.2.7)). В

результате для удаления $C_{10}H_8$ требуется значительно больше энергии, чем в чистом азоте.

В рассматриваемой смеси количество NO , образующегося в реакциях (5.2.18) и (5.2.19), меньше, чем в смеси $90\% N_2 + 10\% CO_2$ из-за более низкого содержания N_2 , и достигает 30 ppm.

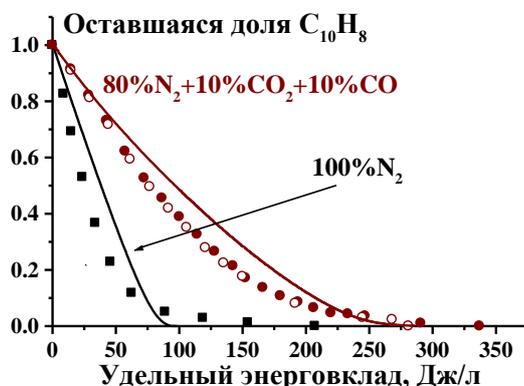
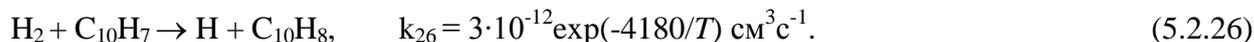


Рисунок 5.2.7 Разложение нафталина в смеси $80\%N_2+10\%CO_2+10\%CO$ в зависимости от удельной энергии. Символы – эксперименты [137-139], линия – расчет [362]

Биогаз ($50\%N_2+20\%CO+12\%CO_2+17\%H_2+1\%CH_4$). По сравнению с чистым азотом наработка $N_2(A^3\Sigma)$ и $N(^2D)$ в этой смеси уменьшаются в два и более раз, а выход атома O увеличивается (таблица 5.2.1, столбец IV). Концентрация атомов H выше, чем в смеси $N_2:CO_2$, из-за диссоциации молекул H_2 , изначально присутствующих в биогазе, электронным ударом. Основными процессами удаления нафталина являются реакции (5.2.10) и (5.2.11). Присутствие H_2 восстанавливает нафталин в обратной реакции:



Эта реакция включена в кинетическую схему и аналогична реакции фенила (C_6H_5) с H_2 [279]. Отметим, что значение k_{26} при высоких температурах (около 1200 К) имеет тот же порядок, что и константа скорости реакции H_2 с $C_{10}H_7$, оцененная в [389]. Согласно кинетическому анализу с построением диаграмм с ведущими реакциями для конверсии нафталина (описание - в Главе 3) влияние реакции (5.2.26) на удаление нафталина довольно слабое.

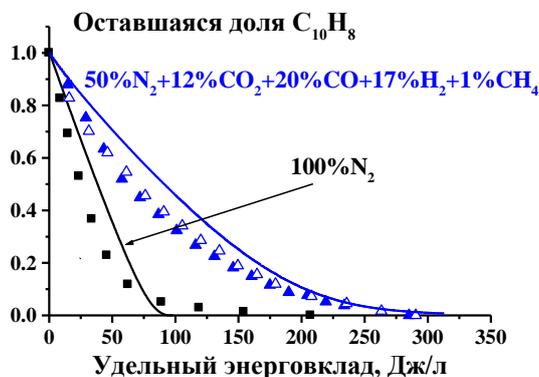
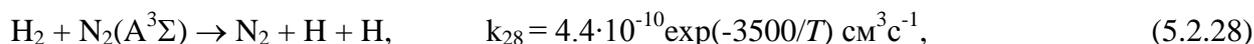
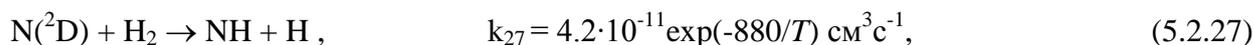


Рисунок 5.2.8 Разложение нафталина в биогазе в зависимости от удельной энергии. Символы – эксперименты [137-139], линия – расчет [362]

Кроме диссоциации молекул водорода электронным ударом, атомы Н также образуются в процессе диссоциации H_2 в реакциях [150]:



и в реакции (5.2.10). Процесс (5.2.10) является доминирующим как в смеси 10%CO₂+10%CO+80%N₂, так и в биогазе, поэтому наличие H₂ в смесях с СО и СО₂ не оказывает существенного влияния на удаление нафталина (рисунки 5.2.7, 5.2.8). Значение $E_{\text{exp}} \sim 300\text{-}350$ Дж/л для обоих составов при практически 100% конверсии нафталина.

Основными процессами убыли атома водорода являются реакции (5.2.11) и (5.2.12). Поскольку концентрация атомов Н в биогазе выше, чем в вышеописанных смесях (без H₂), расход Н в реакциях с СО, СНО, С₁₀Н₇О и другими веществами больше, без каких-либо преимуществ с точки зрения удаления нафталина. С другой стороны, NO реагирует с NH с образованием О, ОН и Н, так что общее количество образующихся радикалов выше, чем атомов О в реакции (5.2.16), и, как следствие, максимальное количество NO (около 5 ppm) в биогазе намного меньше, чем в смеси N₂:CO₂. Удаление нафталина радикалом ОН важно в присутствии H₂O в газе, изначально или в конце процесса удаления (последние циклы):

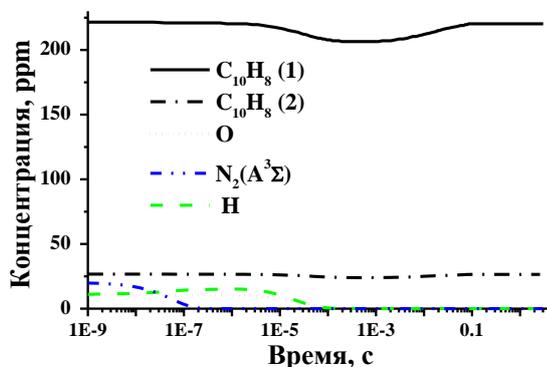
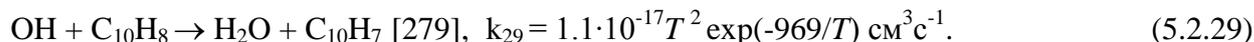


Рисунок 5.2.9 Концентрации компонентов в зависимости от времени в биогазе: данные для C₁₀H₈ показаны для 500-го цикла (сплошная линия) и 800-го цикла (штрих-пунктир); концентрации О, N₂(A³Σ) и Н одинаковы в течение каждого импульса [362]

Во всех смесях баланс C₁₀H₈ в следе стримера во время процесса удаления определяется диффузией C₁₀H₈ снаружи следа. На рисунке 5.2.9 представлена концентрация C₁₀H₈ в биогазе в течение одного цикла, равного 2.8 с, для 500-го и 800-го циклов, а также концентрации некоторых активных частиц в зависимости от времени. На начальной стадии C₁₀H₈ удаляется радикалами О, Н и возбужденным азотом, но позже его концентрация увеличивается за счет диффузии. В неактивном объеме (циркуляционная трубка) концентрация C₁₀H₈ не изменяется из-за отсутствия

долгоживущих активных компонентов. В отличие от нафталина начальные концентрации активных частиц, возникающие на стадии разряда, не меняются от импульса к импульсу.

В такой сложной смеси, как биогаз, существует множество процессов, конкурирующих с полезной реакцией (5.2.7). По указанной причине эффективность удаления нафталина в биогазе, показанная на рисунке 5.2.8, заметно ниже, чем в чистом N_2 , и, как следствие, энергия, необходимая для удаления, в три раза больше, чем в N_2 .

Отметим, что эксперименты [137], в которых удаление нафталина изучалось при температурах до 770 К, выявили существенное влияние температуры газа на эффективность удаления. Авторы [137] предположили, что этот эффект связан с увеличением парциальных значений F_{ij} с температурой. Но по нашему мнению, другие факторы, а не увеличение F_{ij} могут быть ответственны за этот эффект, например, изменение доминирующих процессов, температурная зависимость констант скорости и т. д. Этот момент требует дополнительного рассмотрения.

5.2.3 Влияние ион-молекулярных реакций и электрон-ионной рекомбинации на удаление нафталина

В разделах 5.2.1-5.2.2 для учета роли ионов как активных частиц в процессе очистки смеси от нафталина использовался приближенный подход: процессы ионно-молекулярных реакций и электрон-ионной рекомбинации считались бесконечно быстрыми. При таком подходе реакции с участием ионов учитывались как дополнительные источники первичных нейтральных активных частиц (атомов, радикалов, возбужденных молекул) и не включались в кинетическую схему, описывающую химические превращения на второй стадии. В данном разделе для моделирования удаления нафталина в чистом азоте (N_2) и его смеси с водяным паром ($82.5\%N_2+17.5\%H_2O$) используется более строгий подход с явным учетом ион-молекулярных реакций и процессов электрон-ионной рекомбинации на второй, постразрядной стадии обработки газа. Результаты моделирования, основанные на этих двух подходах, сравниваются друг с другом и с экспериментальными данными [137-139].

Рассмотрение более детальной кинетики, содержащей ионы, направлено на более аккуратный учет реакций с участием ионов, как дополнительный (к реакциям между нейтральными веществами) эффективный канал конверсии, особенно в случае сильного электрического поля в импульсном коронном разряде. Повышенный интерес к кинетическим процессам, в которых участвуют ионы, помимо плазменной очистки отмечается также в других областях, таких как плазменно-стимулированное горение и плазменная медицина. Другой аспект,

связанный с кинетикой ионов, связан с ролью электроотрицательных газовых примесей в процессе зарождения, распространения и ветвления стримера [334].

Начальный состав обеих смесей рассчитывался по формуле (5.2.5), соответствующие G -факторы находились по формуле (5.2.1). При оценке G -факторов для диссоциации молекул азота и воды сечения диссоциации взяты из [390] и [391], соответственно. Полученные оценки G -факторов в азоте и в водяном паре составляют $G_{\text{OH}} = G_{\text{H}} = 1.4$, $G_{\text{N}(4\text{S})} = G_{\text{N}(2\text{D})} = 0.5$, $G_{\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)} = 2.2$, $G_e = 0.7$. G -фактор для наработки $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$ оценивается с учетом каскадных переходов из высших триплетных и синглетных состояний молекул азота. Предполагается, что доминирующим каналом диссоциации азота является реакция $\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^2\text{D}) + e$ [385]. Стоит сказать, что существует некоторая неопределенность относительно G -факторов для диссоциации N_2 и H_2O . Эффективные сечения диссоциации определяются конкуренцией преддиссоциации и столкновительного тушения и, следовательно, могут уменьшаться с ростом плотности газа [369]. Сечение, представленное в [390], соответствует низким давлениям газа, так что оцененное, исходя из этого сечения, значение G -фактора для диссоциации N_2 является верхней оценкой (в разделе 5.2.1 и в нашей работе [362] использовалось вдвое более низкое значение G -фактора для этого процесса). Что касается диссоциации H_2O , предполагается, основываясь на данных, приведенных в [391], что его доминирующим каналом является $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH} + \text{H} + e$. Отметим, что в [392] другой канал диссоциации, $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 + e$, был взят как доминирующий.

В таблице 5.2.2 приведены G -факторы для чистого азота и его смеси с H_2O для двух подходов: первый подход, описанный в разделе 5.2.1 и в работе [362] (столбцы I и II), оценивает вклад ионов приблизительно, второй (столбцы Ia и IIa) - основан на включении в схему кинетики реакций с участием ионов. Эти данные используются при моделировании стадии очистки после разряда. Химическая кинетика для этой стадии включала 129 компонентов и около 800 элементарных реакций.

Таблица 5.2.2 G -факторы в чистом N_2 (I, Ia) и в смеси 82.5% N_2 +17.5% H_2O (II, IIa)

	I	Ia	II	IIa
H	–	–	0.945	0.245
OH	–	–	0.945	0.245
$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$	2.94	2.24	1.85	1.85
N	0.5	0.5	0.42	0.42
$\text{N}(^2\text{D})$	0.5	0.5	0.42	0.42
N_2^+	–	0.7	–	0.55
H_2O^+	–	–	–	0.15
e	–	0.7	–	0.7

Начальный (сразу после стадии стримера) состав газа для двух смесей приведен в таблице 5.2.3, рассчитанный в соответствии с G -факторами из таблицы 5.2.2.

Таблица 5.2.3 Начальная концентрация компонентов в N₂ (I, Ia) и в смеси 82.5%N₂+17.5%H₂O (II, IIa)

Компоненты	I см ⁻³	I a см ⁻³	II см ⁻³	II a см ⁻³
N ₂	1.50·10 ¹⁹	1.50·10 ¹⁹	1.24·10 ¹⁹	1.24·10 ¹⁹
H ₂ O	–	–	2.63·10 ¹⁸	2.63·10 ¹⁸
C ₁₀ H ₈	1.33·10 ¹⁶	1.33·10 ¹⁶	1.24·10 ¹⁶	1.24·10 ¹⁶
H	–	–	2.52·10 ¹⁴	6.53·10 ¹³
OH	–	–	2.52·10 ¹⁴	6.53·10 ¹³
N ₂ (A ³ Σ)	7.83·10 ¹⁴	5.97·10 ¹⁴	4.92·10 ¹⁴	4.92·10 ¹⁴
N	1.33·10 ¹⁴	1.33·10 ¹⁴	1.10·10 ¹⁴	1.10·10 ¹⁴
N(² D)	1.33·10 ¹⁴	1.33·10 ¹⁴	1.10·10 ¹⁴	1.10·10 ¹⁴
N ₂ ⁺	–	1.86·10 ¹⁴	–	1.46·10 ¹⁴
H ₂ O ⁺	–	–	–	4.00·10 ¹³
e	–	1.86·10 ¹⁴	–	1.86·10 ¹⁴

На рисунке 5.2.10 показана оставшаяся после очистки доля нафталина в зависимости от удельной вложенной энергии в чистый N₂ и в смесь 82.5%N₂+17.5%H₂O. Рассматриваются два случая: с приближенным учетом вклада ионов (I и II) и с включением ионных реакций в кинетическую схему (Ia и IIa). Видно, что результаты практически идентичны. Отметим, что добавление H₂O повышает вычисленную эффективность очистки в соответствии с экспериментальными данными, тогда как добавление к азоту таких газов, как CO, CO₂ и H₂, снижает эффективность удаления (см. рисунки 5.2.4, 5.2.5, 5.2.7, 5.2.8 и работу [362]).

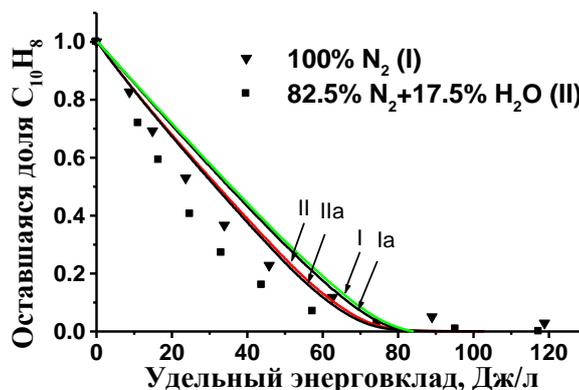
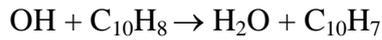


Рисунок 5.2.10 Разложение нафталина в смесях в зависимости от удельной вложенной энергии в газ. Символы - эксперименты, линии - расчеты; цветные линии (I и II) – приближенный подход, черные линии (Ia и IIa) – детальный учет ионной кинетики

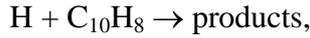
Ведущие реакции в чистом азоте представлены и проанализированы в разделе 5.2.2 и в [362]. В этом случае основными реакциями разложения C₁₀H₈ являются:



В смеси 82.5%N₂+17.5%H₂O другие реакции добавляются к перечисленным выше реакциям:



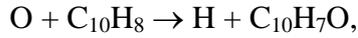
$$k = 1.1 \cdot 10^{-17} T^2 \exp(-969/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1},$$



$$k = 1.4 \cdot 10^{-9} \exp(-2566/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1},$$



$$k = 1.7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1},$$

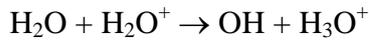


$$k = 2.3 \cdot 10^{-11} \exp(-902/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}.$$

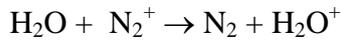
Константы скорости этих реакций взяты из [279] и уже обсуждались в разделе 5.2.2. Ниже рассматриваются процессы с участием заряженных частиц (электронов и ионов). Цепочка быстрых ион-молекулярных реакций превращает первичные положительные ионы N_2^+ и H_2O^+ в более стабильные положительные ионы N_4^+ и H_3O^+ .



$$k = 1.5 \cdot 10^{-26} T^{-1} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}, [160]$$



$$k = 1.7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, [270]$$



$$k = 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, [268]$$



$$k = 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, [268]$$

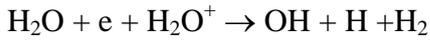
Стабильные ионы рекомбинируют с электронами с образованием радикалов:



$$k = 6.0 \cdot 10^{-4} T^{-1} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, [268, 386] \quad (*)$$



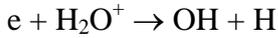
$$k = 9.35 \cdot 10^{-21} T^{-2.5} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}. [268]$$



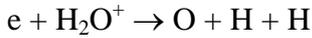
$$k = 1.24 \cdot 10^{-14} T^{-3.5} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}, [270]$$



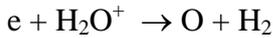
$$k = 7.81 \cdot 10^{-9} T^{-4.5} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}, [270]$$



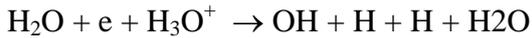
$$k = 6.6 \cdot 10^{-6} T^{-0.5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, [268]$$



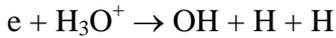
$$k = 3.0 \cdot 10^{-6} T^{-0.5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, [268]$$



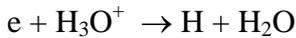
$$k = 2.4 \cdot 10^{-6} T^{-0.5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, [268]$$



$$k = 1.24 \cdot 10^{-14} T^{-3.5} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}, [270]$$



$$k = 6.0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, [388]$$



$$k = 4.0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, [388]$$

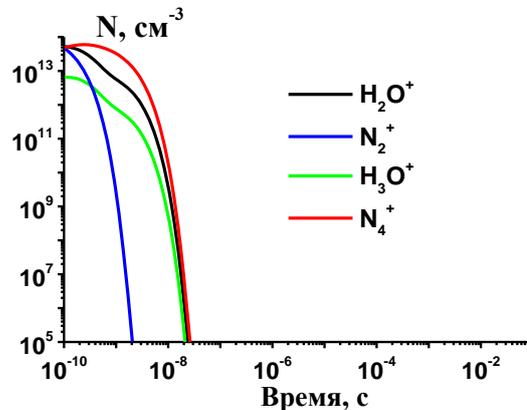


Рисунок 5.2.11 Эволюция ионов в смеси 82.5%N₂+17.5%H₂O в следе стримера

Эволюция концентраций этих ионов в следе стримера показана на рисунке 5.2.11; время электрон-ионной рекомбинации составляет около 10 нс. Отметим, что в предыдущем подходе (см. раздел 5.2.1 и [362]) влияние ионов оценивалось только по реакции (*) – рекомбинация N_4^+ .

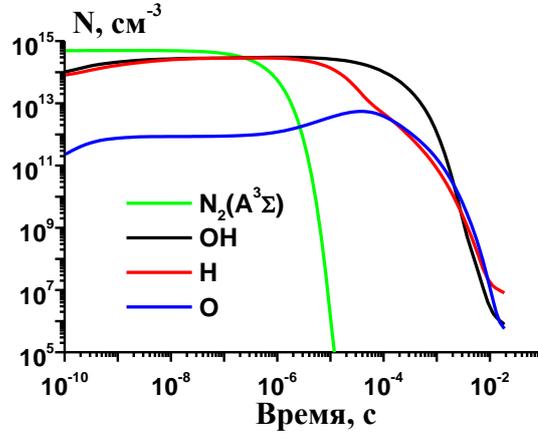
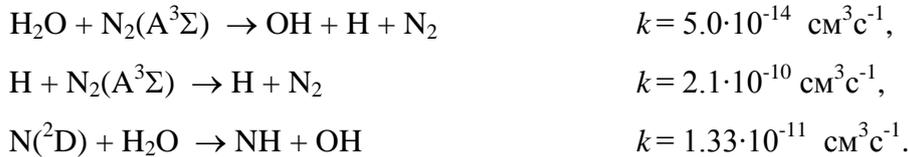
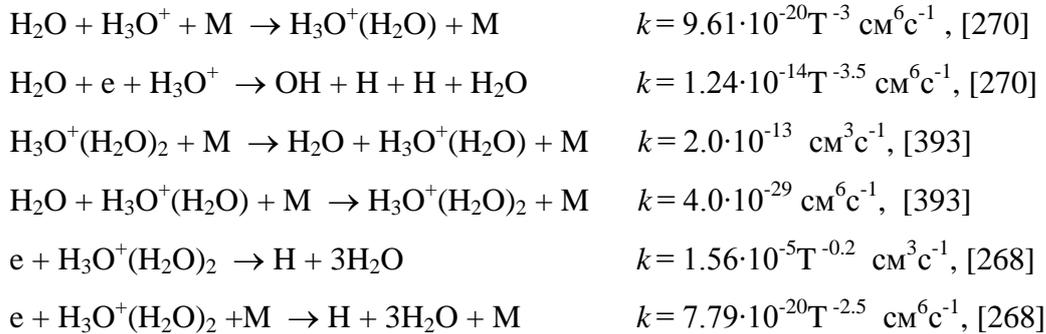


Рисунок 5.2.12 Эволюция радикалов в смеси 82.5%N₂+17.5%H₂O в следе стримера

Эволюция образующихся радикалов показана на рисунке 5.2.12; время жизни радикалов O, OH и H составляет около одной миллисекунды, в отличие от возбужденных молекул азота, с временем жизни около 10 мкс. Из-за присутствия воды в реакциях происходит дополнительное тушение наиболее эффективных для удаления радикалов, а именно $N_2(A^3\Sigma)$ и $N(^2D)$, [150]:



Разложение образующихся комплексных ионов также дает дополнительные радикалы H и OH:



Временные зависимости плотностей комплексных ионов и электронов в следе стримера в первых десятках импульсов разряда представлены на рисунке 5.2.13. После усреднения концентраций внутри и снаружи каналов оставшиеся в реакторе ионы $OH^-(H_2O)$ и $H_3O^+(H_2O)_2$ имеют концентрации около 10^9 см^{-3} . С ростом концентрации NO_2 вклад отрицательного иона

$\text{NO}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ в нейтрализацию положительного комплексного иона $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ возрастает:

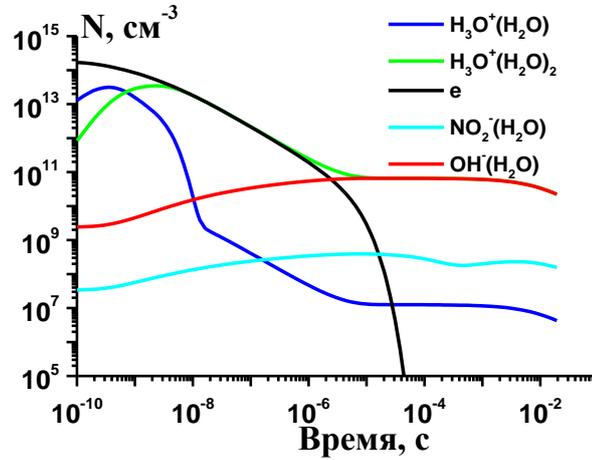
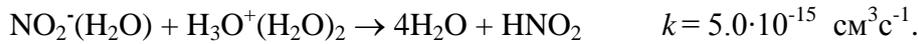
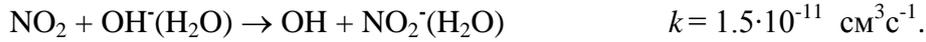


Рисунок 5.2.13 Эволюция сложных ионов и электронов в смеси 82.5%N₂+17.5%H₂O в следе стримера

Помимо химических превращений в реакциях с активными веществами, нафталин подвержен термическому разложению, как в разрядном реакторе, так и в неактивном объеме [137-139,362]. Чем больше время обработки, тем большее количество нафталина термически разлагается. Как показывают расчеты, в рассматриваемой азотно-водной смеси при начальной молярной доле C₁₀H₈, равной 825 ppm, в течение 18 мин обработки только 10 ppm C₁₀H₈ термически разлагаются.

Таким образом, проведено сравнение двух подходов к моделированию удаления ароматического углеводорода в импульсном коронном реакторе. В рамках первого подхода предполагается, что ион-молекулярные реакции являются бесконечно быстрыми и могут учитываться приблизительно при оценке G-факторов для первичных нейтральных активных частиц. Второй основан на рассмотрении плазмохимической кинетики с участием ионов и электронов. Результаты расчетов показали, что разница между значениями оставшейся доли C₁₀H₈, полученными с использованием этих двух подходов, как в чистом N₂, так и в его смеси с H₂O, является незначительной. Отсюда следует, что при моделировании процесса очистки эффекты, связанные с заряженными частицами, могут быть оценены приблизительно, как дополнительный вклад в значения G-факторов для первичных нейтральных активных компонентов.

5.1 Выводы по Главе 5

1. В разделе 5.1 показано влияние температуры смеси и добавок углеводородов на процесс очистки выхлопных газов дизельного двигателя. В работе представлены численные и экспериментальные результаты конверсии NO_x в коронном импульсном разряде, когда в газ, состоящий из N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 и 500 ppm NO_x , добавляются C_2H_4 и C_3H_6 в качестве примесей при $T=293, 393, 493\text{K}$. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными по конверсии NO , NO_x , C_2H_4 и C_3H_6 [114]. На основе подхода, принятого в моделировании, который учитывает стримерную природу разряда, исследовано влияние температуры на конверсию NO_x . Выявлено, что при одной и той же температуре пропилен в большей степени способствует уменьшению концентрации оксидов азота в процессе очистки, чем этилен, благодаря дополнительному образованию различных радикалов углеводородов. Радикал HO_2 является главным компонентом в уменьшении концентрации NO в присутствии C_2H_4 и C_3H_6 . Согласно модели, наработка CH_2O и CH_3CHO выше при добавке C_3H_6 и достигает 200 ppm и 150 ppm, соответственно, при вложенной энергии 30 Дж/л.

Построена детальная кинетика для конверсии NO_x с добавками C_2H_4 и C_3H_6 . Проведен анализ ведущих реакций с участием основных компонентов и промежуточных продуктов. Специальное моделирование проводилось для выбора наиболее подходящих каналов реакции $\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}$, предложенных в литературе. Проведено сравнение результатов расчета с разным набором каналов для реакции $\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}$ и экспериментальных данных нашей работы [114].

Показано, что при измерениях продуктов конверсии NO_x результат зависит от метода измерения. По этой причине сравнение довольно сложно и должно быть сделано с тщательным анализом экспериментального метода и моделирования. Модель позволяет проводить оптимизацию процессов в газовой фазе, то есть выбирать тип углеводородной добавки, величину ее концентрации в зависимости от состава газа и температуры, оптимизировать частотный режим и удельный энергозатрат за импульс.

Наилучшая конверсия NO , близкая к 100%, получена при $T=393\text{K}$ и 493K с $[\text{C}_3\text{H}_6]_0=550$ и 574 ppm, и 86% - с $[\text{C}_2\text{H}_4]_0=545$ ppm при $T=493$ K, при вложенной в газ энергии в 30 Дж/л. Цена удаления одной молекулы NO оценивается приблизительно в 14 и 18 эВ в присутствии C_3H_6 и C_2H_4 , соответственно. Без углеводородных примесей лучшее удаление NO , равное 36%, было достигнуто при $T=393$ K с ценой 44 эВ на молекулу. При наличии оксидов серы в топливе подавление образования серной кислоты в плазме, когда присутствуют углеводороды, может быть недостаточным, чтобы избежать отравления катализатора.

2. В разделе 5.2 представлен самосогласованный подход (моделирование распространения стримера – разрядная стадия, химические превращения – постразрядная стадия) к моделированию процесса очистки от тяжелых углеводородов (нафталин) на основе импульсного коронного разряда. Результаты моделирования удаления нафталина в чистом азоте и нескольких смесях на основе азота, включая биогаз, находятся в разумном согласии с экспериментальными данными [137-139]. Наилучшее разложение $C_{10}H_8$ было получено в чистом азоте, как в эксперименте, так и при моделировании. Добавление к азоту таких газов, как CO , CO_2 и H_2 , снижает эффективность удаления [362]. Для газа N_2 цена удаления $C_{10}H_8$ при 100% конверсии составляла 38 эВ/молекула (80 Дж/л), увеличиваясь с добавлением остальных компонентов, и для биогаза достигала 108 эВ/молекула (300 Дж/л). Сопоставление этого результата с ценой удаления в других экспериментах для разных углеводородов, представленных в Главе 1 в таблице 1.5, показывает, что это один из лучших результатов.

Показано, что в условиях высоких электрических полей необходимо учитывать ион-молекулярные реакции, диссоциацию электронным ударом и диссоциативную рекомбинацию, как дополнительный источник важных нейтральных компонентов для разложения нафталина. Однако достаточно приближенного подхода к учету реакций с участием заряженных частиц (процессы ионно-молекулярных реакций и электрон-ионной рекомбинации считались бесконечно быстрыми), т.к. эффективность удаления нафталина близка к той, что получена на основе более детального подхода, т.е. с рассмотрением плазмохимической кинетики с участием ионов и электронов.

Было выявлено, что реакция нафталина с возбужденными молекулами азота играет ключевую роль в процессе очистки. Влияние диссоциативной рекомбинации на образование $N_2(A^3\Sigma)$, в дополнение к возбуждению молекул N_2 электронным ударом, было продемонстрировано. Можно ожидать, что в рассматриваемых условиях возбужденные молекулы азота являются наиболее эффективными компонентами также для разложения других ароматических углеводородов помимо нафталина. По этой причине стримерный тип разряда является достаточно хорошим для конверсии тяжелых углеводородов.

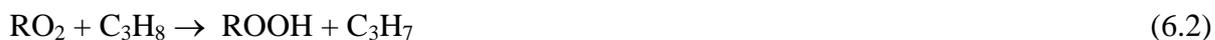
Глава 6 ЭФФЕКТ ВОЗДЕЙСТВИЯ РАЗРЯДА НА МНОГОСТАДИЙНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

Материал данной главы был опубликован в работах [176,394-396].

Прежде, чем будет решаться задача о влиянии наносекундного импульсно-периодического разряда на воспламенение и формирование волны горения в реальном двигателе, необходимо рассмотреть эффект воздействия разряда на характерные особенности воспламенения углеводородо-воздушных смесей, у которых проявляется многостадийное воспламенение (наличие стадий холодного, голубого и горячего пламени) и отрицательный температурный коэффициент (ОТК) скорости окисления смеси. Целью данной работы было определить влияние добавок радикалов, наработанных в результате действия разряда, на многостадийное воспламенение и ОТК на примере пропано-воздушной смеси. Необходимо было выяснить роль разряда и ответить на вопрос: подавляет ли разряд интенсивность холодного пламени или способствует его развитию? И, как химический кинетический механизм ОТК изменяется из-за воздействия разряда?

Принцип воздействия на ОТК

Как правило, время задержки воспламенения горючей смеси уменьшается при повышении начальной температуры. В области ОТК время индукции увеличивается с ростом начальной температуры (см. рисунки 2.1.1, 2.2.11, 6.1), в результате чего зависимость времени задержки воспламенения от начальной температуры подогрева смеси имеет немонотонный характер. Реакции, которые отвечают за проявление ОТК, следующие:



где $R = n-C_3H_7, i-C_3H_7, CH_3, C_2H_5, CH_3CO$, ΔE - быстрое выделение энергии через разложение органического гидропероксида. В смеси пропан-воздух основными радикалами, влияющими на ОТК, являются радикалы $i-C_3H_7, n-C_3H_7, CH_3$ с соответствующими алкилпероксидными радикалами $i-C_3H_7O_2, n-C_3H_7O_2$ и CH_3O_2 . В области низких температур эти пероксидные радикалы стабильны. Первичными радикалами в этой смеси являются радикалы $i-C_3H_7, n-C_3H_7$. Радикалы CH_3 и другие появляются позже (см. рисунок 6.2).

В соответствие с реакциями (6.1) - (6.3) один радикал R продуцирует три радикала: C_3H_7, RO, OH . Эта последовательность реакций представляет собой разветвленную цепь. С увеличением

температуры равновесие в реакции (6.1) смещается влево, концентрация RO_2 уменьшается, и полная скорость разветвления цепи (или скорость окисления смеси) и величина ΔE также уменьшаются. В этом случае достигается область ОТК. Если принудительно сдвинуть вправо равновесие в реакции $R+O_2 \leftrightarrow RO_2$, величина отклонения времени индукции от монотонного поведения в области ОТК уменьшится и, более того, ОТК исчезнет. Поскольку плазма обладает селективностью для инициирования необходимых реакций, то посредством разрядной плазмы можно увеличить скорость образования пероксидных радикалов и их концентрацию настолько, что разложение RO_2 в (6.1) в области ОТК будет незначительным, чтобы заметно уменьшить разветвление цепи.

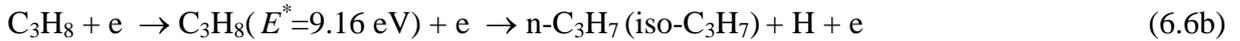
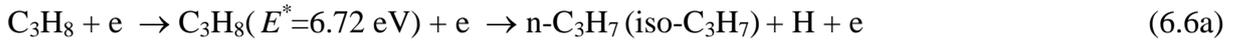
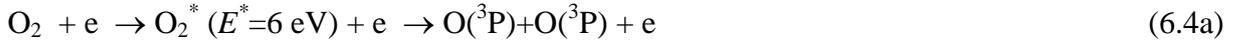
6.1 Моделирование воздействия разряда

Для учета влияния разряда на воспламенение топливно-воздушной смеси начальные концентрации радикалов определялись в приближении постоянного приведенного электрического поля. Концентрация первичных активных частиц оценивалась через константы скорости соответствующих процессов диссоциации и возбуждения частиц электронным ударом и удельной вложенной энергией (на одну молекулу). Все кинетические и транспортные коэффициенты как функции приведенного электрического поля E/n (где E - электрическое поле, а n - плотность газа) получаются путем усреднения соответствующих сечений с функцией распределения энергии электронов (ФРЭЭ). ФРЭЭ рассчитывается с использованием кода BOLSIG+ [99] и сечений из [332]. Начальные концентрации радикалов были входными параметрами для химического кинетического кода.

Существует несколько видов электрических разрядов, которые можно применять для воспламенения горючих смесей. Большинство электрических разрядов неоднородны и имеют нитевидную (филаментированную) структуру, как в экспериментах [183,208,397]. Указанные работы были выполнены при более высоких давлениях 1-21 бар. Наносекундный коронный разряд [208] в дополнение к филаментированной моде имеет диффузную моду при давлениях ниже 5 бар при $T_0=300$ К в воздухе. Расчетное приведенное электрическое поле в области диффузной моды [208] и в каналах ПДБР (поверхностного диэлектрического барьерного разряда) [397] равно 80-115 Тд. Такое же значение приведенного электрического поля было получено в экспериментах [398] для вторичного стримера. По нашим оценкам, сделанным по результатам работы [208] для условия $P_0=5.5$ бар, эта диффузная зона вблизи электрода может быть размером 5-7 мм с величиной приведенного электрического поля $E/n \sim 100$ Тд. Это предположение позволяет нам использовать 0-мерное приближение при описании химической кинетики в условиях плазменно-стимулированного воздействия. После активации смеси разрядом в течение ~ 10 нс основное время

- это время задержки воспламенения миллисекундной и секундной длительности в диффузной зоне при $T_0=500-800$ К.

Активные частицы нарабатываются в следующих процессах:



где E^* - энергия возбуждения соответствующего уровня, позволяющая рассчитать константы скорости диссоциации. Для реакций C_3H_8+e (6.6) каналы диссоциативного возбуждения электронным ударом и их соотношения между собой были получены в [399, 400]. Однако в нашей работе [395] было получено очень слабое изменение времени индукции, если были учтены все каналы и их продукты. Показано, что атомы О являются основными первичными активными частицами благодаря диссоциации, которые влияют на сокращение времени индукции.

Значения G -факторов были получены для трех коэффициентов избытка топлива $\phi = 0.7, 1, 1.66$ для следующих составов:

$$\phi = 0.7 \quad - \quad 0.0286 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0.2043 \text{ O}_2 + 0.7671 \text{ N}_2$$

$$\phi = 1 \quad - \quad 0.0403 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0.2016 \text{ O}_2 + 0.7581 \text{ N}_2$$

$$\phi = 1.66 \quad - \quad 0.065 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0.196 \text{ O}_2 + 0.739 \text{ N}_2$$

и представлены в таблице 6.1. G -факторы представляют собой количество частиц, произведенных на 100 эВ энергии, вложенной в газ. Величина G зависят от E/n и состава газа и определяется по формуле (1.1.1). О (${}^1\text{D}$) учитывается как атом О.

Таблица 6.1 G -факторы в смеси C_3H_8 -воздух для разных коэффициентов избытка топлива

ϕ	$G(\text{O})$	$G(n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{iso-C}_3\text{H}_7),$ $G(\text{H})$
0.7	9	0.353
1	8.7	0.49
1.66	8.1	0.76

Удельная вложенная энергия разряда делится на две части: одна часть энергии расходуется на нагрев газа ΔT_h (VT-релаксация и быстрый нагрев [401]), а другая - на производство активных частиц ΔT_{ac} . Оценки полного нагрева газа ΔT_{th} (вся вложенная энергия мгновенно выделяется в тепло, без образования первичных химически активных частиц, другими словами, равновесное

тепловое воздействие) и ΔT_{ac} в условиях $P=\text{const}$ (в течение 10 нс давление в смеси не изменяется), были получены с использованием следующих выражений:

$$\Delta T_{th} = W(\text{eV}) \cdot 11604 \cdot (\gamma - 1) / \gamma$$

$$\Delta T_{ac} = ([O] \cdot 2.5 \text{ eV} + [C_3H_7] \cdot 1.925 \text{ eV} + [H] \cdot 1.925 \text{ eV}) \cdot 11604 \cdot (\gamma - 1) / \gamma$$

где $\gamma = 1.26$ и берется из расчета процесса горения в начальный момент времени. γ слабо зависит от состава рассматриваемой смеси C_3H_8 -воздух ($\gamma = 1.26 - 1.31$). Эти величины были получены для 5 значений вложенной энергии $W = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ эВ/молекула.

В таблице 6.2 представлены начальные концентрации радикалов и величина нагрева для богатой смеси, $\phi = 1.66$. $\Delta T_h = \Delta T_{th} - \Delta T_{ac}$. Предполагалось, что начальная температура в случае активации разрядом такая же, как и в случае самовоспламенения. Дополнительный нагрев от разряда входит в предварительный нагрев смеси с соответствующим снижением первичной газовой температуры. Таким образом, мы рассматриваем влияние только активных частиц на воспламенение, при одной и той же начальной температуре для всех значений удельной вложенной энергии. Концентрации активных частиц были начальными условиями для решения системы уравнений химической кинетики.

Таблица 6.2 Начальные концентрации активных частиц и нагрев газа в результате активации разрядом смеси C_3H_8 -воздух. $\phi = 1.66$

W эВ/молекула	[O] ppm	[n- C_3H_7] [i- C_3H_7] ppm	[H] ppm	ΔT_{th} градус	$\Delta T_h, (\Delta T_{ac})$ градус
0.005	410	19	38	12	9 (3)
0.01	820	38	76	24	18 (6)
0.02	1640	76	152	48	37 (11)
0.03	2460	114	228	72	55 (17)
0.05	4100	190	380	120	92 (28)

Следует отметить, что концентрация атома O в случае обедненной смеси ($\phi = 0.7$) немного отличается от случая обогащенной смеси: при $W = 0.005$ эВ/молекула $[O] = 457$ ppm против $[O] = 410$ ppm. В случае филаментированного разряда удельная вложенная энергия, необходимая для воспламенения, может быть другой (большей) из-за диффузии и теплопроводности.

6.2 Авто-воспламенение пропано-воздушной смеси при низких начальных температурах

Перед изучением влияния разряда на многостадийное воспламенение необходимо было проверить разработанные нами химические кинетические механизмы для описания реальных низкотемпературных экспериментов. Для этого были использованы некоторые

экспериментальные данные Кейна [289], полученные в закрытом стальном сосуде-гильзе с диаметром 3.2 см и длиной 15 см или диаметром 3.2 и длиной 3.5 см, помещенном в печь. В той работе было исследовано влияние повышения давления на двухступенчатое самовоспламенение пропана и пропилена в диапазоне температур 600-710 К и давлении 0.6-15 бар. Были установлены соотношения между начальным давлением и полным временем задержки воспламенения (время индукции для появления холодного пламени плюс время задержки горячего пламени). Самовоспламенение при некотором минимальном давлении сопровождалось резким металлическим «стуком». В случае пропана это явление начинало проявляться при давлениях, соответствующих переходу от двухстадийного к одностадийному воспламенению при давлении 8 бар, а с пропиленом оно было выше - 10 бар.

Моделирование воспламенения воздушной смеси C_3H_8 проводилось в адиабатических условиях при $P_0=5.5$ бар и $T_0=600-800$ К в замкнутом объеме. Из-за относительно высокого давления разложение пероксидов на стенках не учитывалось (потери в объеме важнее). Охлаждение стенок не включалось в вычисления из-за низких начальных температур ($T_0=600-800$ К) и короткого времени индукции (1-10 секунд). Такие же предположения были сделаны в расчетах [257] для экспериментов [289].

Результат моделирования горения для трех величин $\phi = 0.7, 1, 1.66$ представлен на рисунке 6.1. Зависимость времени индукции от начальной температуры газа дана вместе с экспериментальными данными [289] для богатой смеси. Видно, что результаты расчёта находятся в хорошем соответствии с измеренными данными. Отрицательный температурный коэффициент полной скорости окисления проявляется в диапазоне $T_0 = 680-760$ К. В области ОТК время индукции увеличивается с ростом начальной температуры, а затем уменьшается. Область ОТК смещается в сторону более низких температур с обеднением смеси.

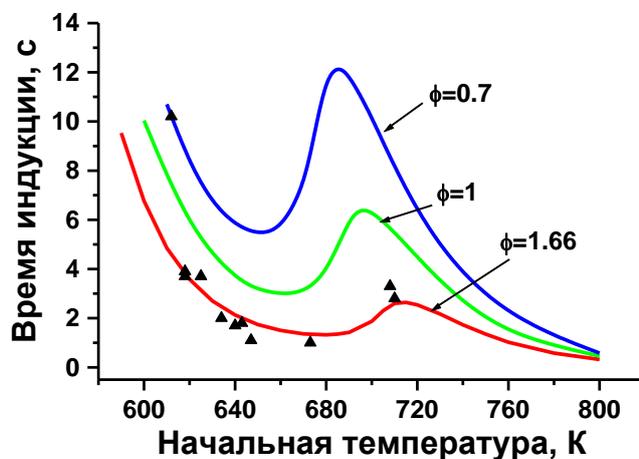


Рисунок 6.1 Зависимость времени индукции от начальной температуры и коэффициента избытка топлива в смеси C_3H_8 -воздух. Символы - эксперименты [289]. $P_0 = 5.5$ бар

В условиях самовоспламенения окисление инициируется следующими реакциями:



Эти реакции имеют очень низкие константы скоростей при $T \sim 650$ К (см. список реакций в Приложении А). Существуют несколько возможностей для последующего взаимодействия продуктов реакций (6.7) - (6.9). Одной из основных цепочек является последовательность реакций:



Несмотря на то, что пропилгидропероксиды $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$ в реакциях (6.11)-(6.11a) имеют различную структуру из-за образования из разных изомеров ($n\text{-C}_3\text{H}_7$ и $i\text{-C}_3\text{H}_7$), химический эффект (образование OH и разветвление цепи) и энергетический эффект (выделение энергии ΔE) позволяет обозначать эти пропилгидропероксиды одинаково (т.е. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$). Однако их различия проявляются в продуктах разложения ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$) в реакциях (6.12), (6.12a).

Реакции (6.7), (6.7a), (6.10), (6.10a), (6.11), (6.11a), (6.12), (6.12a) являются процессами одной цепи. Характерной особенностью цепного процесса является участие активных частиц в реакциях повторяющегося цикла - как акт продолжения цепи. Механизм разветвления цепи через реакции с промежуточным продуктом называется вырожденным разветвлением и происходит при почти постоянной температуре (изотермическая стадия).

Изменение скорости разветвления цепной реакции во времени определяется начальной скоростью образования активных центров (радикалов) n_0 и скоростью их образования за счет разветвления:

$$dn/dt = n_0 + \psi \cdot n, \quad (\text{Ур. 6.1})$$

где ψ - вероятность продолжения цепи вследствие ветвления [224]. Интегрирование (Ур. 6.1) при условии $t = 0, n = 0$ дает скорость роста числа активных частиц n в цепном процессе

$$n = n_0 (e^{\psi t} - 1) / \psi \quad (\text{Ур. 6.2})$$

(Ур. 6.2) - это закон самоускорения химической реакции. Полная скорость процесса цепной реакции определяется как

$$w = n / \Delta \tau = n_0 (e^{\psi t} - 1) / (\psi \cdot \Delta \tau), \quad (\text{Ур. 6.3})$$

где $\Delta \tau$ - время между последовательными реакциями цепи [224].

Метилгидропероксид CH_3OOH также вносит значительный вклад в низкотемпературное окисление и воспламенение. Основные реакции в кинетике CH_3OOH в смеси пропан-воздух, приведены ниже и определены методом, описанным в разделе 3.1 и в работах [89,91]:



Можно видеть, что промежуточный продукт ацетальдегид CH_3CHO играет важную роль для наработки легко разлагаемых частиц $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$, CH_3OOH и $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, что приводит к разветвлению цепи и выделению энергии. Временная динамика основных компонентов показана на рисунке 6.2. Концентрации компонентов $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$, C_3H_7 , $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$, CH_3OOH изменяются одновременно похожим образом. В начале окисления концентрация C_3H_7 очень низкая. Разложение гидропероксидов дает быстрое образование радикалов OH (рисунок 6.3, $T_0=680$ К). Температура увеличивается на 45° в случае $\phi=1$ и $T_0=660$ К (рисунок 6.2) и на 43° при $\phi=1.66$ и $T_0=680$ К (рисунок 6.3). Эта стадия соответствует появлению холодного пламени ($\tau_{\text{inl}}=2.41$ с и $\tau_{\text{inl}}=1.067$ с), горячее воспламенение возникает в момент 2.956 с и 1.324 с, соответственно.

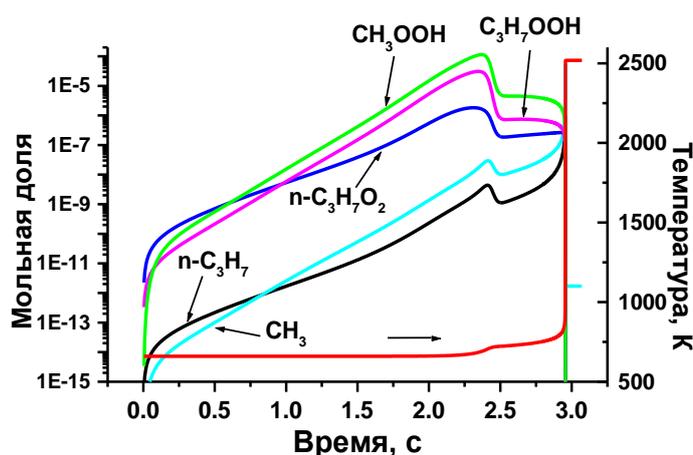


Рисунок 6.2 Зависимость температуры и мольной доли компонентов от времени в случае самовоспламенения. $T_0=660$ К. $P_0=5.5$ бар. $\phi=1$

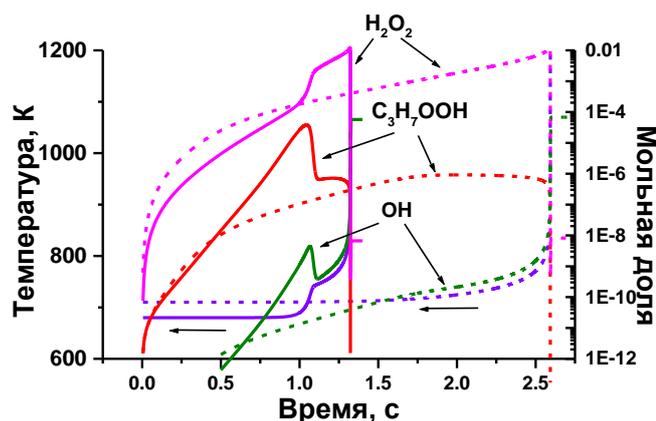
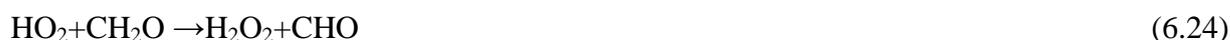


Рисунок 6.3 Зависимость температуры и мольной доли компонентов от времени в случае самовоспламенения. $T_0 = 680$ К (сплошные линии) и $T_0 = 710$ К (штриховые линии).
 $P_0 = 5.5$ бар. $\phi = 1.66$

С ростом начальной температуры компонент C_3H_7OOH нарабатывается в меньших количествах (рисунок 6.3), что приводит к исчезновению стадии холодного пламени (нет ступенчатого повышения температуры), снижению полной скорости окисления и увеличению задержки времени воспламенения ($\tau_{in} = 2.594$ с при $T_0 = 710$ К и $\tau_{in} = 1.324$ с при $T_0 = 680$ К). На рисунке 6.3 различия в поведении температуры и концентраций видны для двух условий: $T_0 = 680$ К и $T_0 = 710$ К, и соответствуют области ОТК (см. рисунок 6.1). Эти различия объясняются изменением реакций разветвления цепи. Вместо реакций (6.10)-(6.12а), (6.19)-(6.21) (низкотемпературный механизм разветвления) следующие реакции приводят к образованию OH (высокотемпературный механизм разветвления):



Константы скорости этих реакций низкие при $T \sim 700$ К, поэтому ступенчатого выделения энергии не происходит, и температура плавно растет по сравнению с поведением той же кривой при $T_0 = 680$ К и более низких температурах.

6.3 Изменение химического кинетического механизма под воздействием разряда. Влияние первичных радикалов на многостадийное воспламенение.

Плазменно-стимулированное горение может быть рассмотрено в двух возможных постановках. Первая постановка аналогична экспериментам [227,228] с нагретой проволокой (см. Главу 1, раздел 1.7). Появившись в диффузной зоне разряда, по трубе распространяется холодное

пламя, а синие и горячие пламена образуются из продуктов, оставшихся при прохождении холодного пламени. Во второй постановке предполагается, что размеры сосуда близки к размерам диффузионной зоны, активируемой разрядом, поэтому моделирование горения может быть рассмотрено в 0-D приближении, которое использовалось в данных расчетах. Для обеих постановок химический кинетический механизм будет одинаковым. Влияние процессов, связанных с расширением газа, вероятно, не очень существенно, поскольку нагрев газа в рассматриваемых условиях относительно мал (см. таблицу 6.2).

В результате воздействия разряда начальные концентрации радикалов C_3H_7 достигают заметных величин в течение 100 нс в реакциях:



Видно (рисунок 6.4), как на начальной стадии концентрации резко возрастают, потом падают. На временах $\sim 10^{-7}$ сек происходит подъем температуры, рост числа активных центров (радикалов) и изменение реакционной цепи. Это приводит к резкому сокращению времени индукции возникновения холодно-пламенной стадии. Значительное увеличение числа активных центров (радикалов C_3H_7) приводит к быстрому образованию пропилпероксидных радикалов ($C_3H_7O_2$) в реакциях (6.10), (6.10a) в течение 1 мкс. На рисунке 6.4 можно видеть поведение основных компонентов, определяющих появление ОТК для удельной вложенной энергии $W=0.02$ эВ/молекула при $T_0=680$ К в богатой смеси. Энергия выделяется в быстрых химических превращениях после добавления активных частиц, образующихся в разряде (см. таблицу 6.2). Сначала температура повышается на 20° в течение 1 мкс. Второй рост температуры достигает 50° благодаря разложению C_3H_7OOH и CH_3OOH . В результате время индукции холодного пламени сократилось до $\tau_{in1}=4.25 \cdot 10^{-3}$ с (вместо $\tau_{in1}=1.067$ с), а суммарное время индукции $\tau_{in}=8.21 \cdot 10^{-2}$ с (вместо 1.324 с). По сравнению со случаем самовоспламенения при той же температуре и составе газа значения τ_{in1} и τ_{in} уменьшились в 250 и 16 раз, соответственно. Видно, что разряд очень сильно влияет на стадию холодного пламени и значительно меньше - на стадию горячего пламени: снижение в 250 раз по сравнению с 3.3 раза, соответственно. Следует отметить, что частичная замена атомов O на $O(^1D)$ слабо влияет на время индукции, поскольку атомы O также очень быстро (100 нс) превращаются в OH в реакции (6.26), а затем в $C_3H_7O_2$ (6.10), (6.10a) (см. рисунок 6.4). Расчеты показали, что G-факторы для атомов O и $O(^1D)$ различаются в 4.8 раза при $\phi=0.7$. Учет реакций с $O(^1D)$ как в реакции (6.26), но с константой скорости $2.375 \cdot 10^{14}$ см³/(моль·с) [279], приведет к времени индукции 0.83 с и 0.826 с при $W=0.005$ эВ/молекула и 0.264 с и 0.26 с при $W=0.02$ эВ/молекула при $T_0=650$ К без и с $O(^1D)$, соответственно.

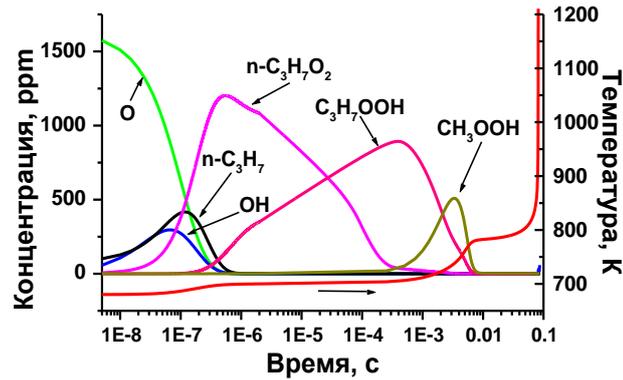


Рисунок 6.4 Зависимость температуры и концентрации частиц от времени при воздействии разряда. $W=0.02$ эВ/молекула, $T_0=680$ К, $P_0=5.5$ бар, $\phi = 1.66$

Причину такого значительного влияния разряда можно понять, используя выражения (Ур. 6.1) - (Ур. 6.3). Если внешний источник (электрический разряд) инициирует быстрое образование активных частиц и их реакции (6.26), (6.27) с молекулами топлива (C_3H_8), то цепной процесс ускоряется. Полная скорость процесса окисления w будет пропорциональна концентрации активных центров, создаваемых внешним источником, то есть постоянная интегрирования (Ур.6.1) определяется уже в условиях $t=0, n=c_0$, и если $e^{\psi t} \gg 1$, то:

$$w = (n_0 + \psi \cdot c_0) e^{\psi t} / (\psi \cdot \Delta \tau), \quad [224], \quad (\text{Ур. 6.4})$$

где предэкспоненциальный множитель $A=(n_0 + \psi c_0) / \psi \Delta \tau$ заменяет $A=n_0 / \psi \Delta \tau$ в выражении (Ур. 6.3). При более высокой начальной скорости w процессы аккумуляции тепла и переход от цепного изотермического механизма к цепочно-тепловому, ускоряются. Изменение механизма разветвления, т.е. частичная замена вырожденного разветвления в реакциях (6.7)-(6.12), (6.19)-(6.21) на простое разветвление (6.26), (6.27) (через радикалы OH, O, H) приводит к сокращению изотермической холодно-пламенной стадии τ_{in1} . На рисунке 6.5 показана динамика температуры для разных значений энерговклада W . Видно, что τ_{in1} сократилось в 300 раз, а полное время индукции - в 27 раз.

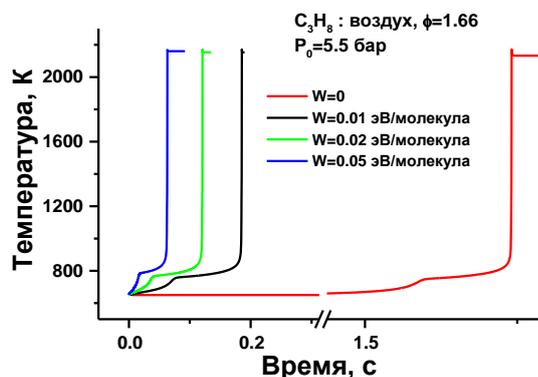


Рисунок 6.5 Влияние величины энерговклада на время индукции. $T_0=650$ К

6.4 Изменение поведения отрицательного температурного коэффициента под воздействием электрического разряда

Влияние разряда на отрицательный температурный коэффициент показано на рисунке 6.6. Как видно, даже при небольшом значении удельной вложенной энергии $W=0.005$ эВ/молекула заметно снижается выраженность ОТК в обогащенной смеси 6.5% C_3H_8 +19.6% O_2 +73.9%. При $W \approx 0.02$ эВ/молекула ОТК исчезает. На рисунке 6.7 показано различие во временах индукции при воздействии разряда для трех коэффициентов избытка топлива и удельной энергии $W=0.005$ эВ/молекула. Обращает внимание на себя то, что при $\phi=0.7$ (обедненная смесь) ОТК уже отсутствует. Чем хуже воспламеняется смесь, тем больше на нее влияет разряд. Этот факт был отмечен в нескольких работах, связанных с воспламенением с помощью плазмы, например, в [202].

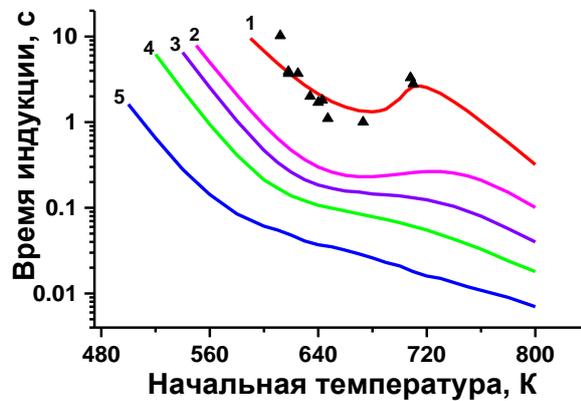


Рисунок 6.6 Время индукции в зависимости от начальной температуры и удельной вложенной энергии. Символы - эксперименты [289]. '1' - $W = 0$, '2' - $W=0.005$, '3' - $W=0.01$, '4' - $W = 0.02$, '5' - $W=0.05$ эВ/молекула. $P_0=5.5$ бар, $\phi=1.66$

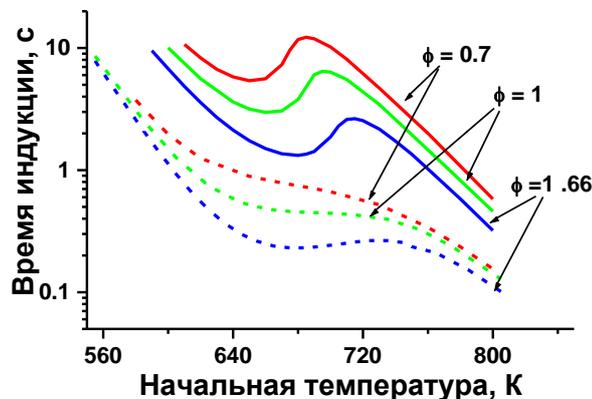


Рисунок 6.7 Зависимость времени индукции от начальной температуры и коэффициента избытка топлива. Сплошные линии - самовоспламенение, штриховые линии – воздействие разряда при $W=0.005$ эВ/молекула. $P_0 = 5.5$ бар

Активация разрядом смеси C_3H_8 :воздух приводит к уменьшению интервала температур, где проявляется ОТК, и к уменьшению величины отклонения времени индукции от монотонного поведения (кривые 2 и 3 на рисунке 6.6). Это происходит благодаря радикалам, полученным в результате диссоциации топлива и кислорода электронным ударом и возбужденными молекулами азота. Более того, при некотором энергокладе ОТК исчезает совсем, и скорость окисления становится пропорциональна температуре. Для рассматриваемой смеси исчезновение ОТК наблюдается при $W \sim 0.02$ эВ/молекула, достигается сдвиг по температуре на 250° и уменьшение времени индукции от 14 до 100 раз (зависит от начальной температуры смеси). Связано это с тем, что первичные активные частицы (атомы O, H и n- C_3H_7 , i- C_3H_7) быстро образуют долгоживущие промежуточные компоненты (органические гидропероксиды и другие вещества), которые приводят к ярко выраженному эффекту. При их разложении частично выделяется тепло, которое приводит к росту температуры и давления в закрытой системе.

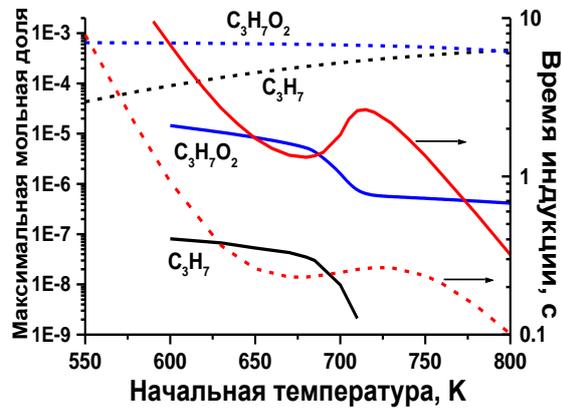


Рисунок 6.8 Мольная доля и время индукции для случая самовоспламенения (сплошная линия) и при воздействии разряда (штриховая линия), $W=0.005$ эВ/молекула, $P_0=5.5$ бар, $\phi=1.66$.

$$[C_3H_7O_2]_{\max}=[i-C_3H_7O_2]_{\max}+[n-C_3H_7O_2]_{\max}, [C_3H_7]_{\max}=[i-C_3H_7]_{\max}+[n-C_3H_7]_{\max}$$

На рисунке 6.8 представлены времена индукции и полная концентрация $[C_3H_7O_2]_{\max}=[i-C_3H_7O_2]_{\max}+[n-C_3H_7O_2]_{\max}$ и коррелирующая с ней концентрация $[C_3H_7]_{\max}=[i-C_3H_7]_{\max}+[n-C_3H_7]_{\max}$. Концентрации были взяты в максимальном значении для соответствующей начальной температуры. Разница в поведении и в значениях концентраций в случае самовоспламенения и при воздействии разряда четко выражена. Благодаря первичным активным частицам (O и C_3H_7) концентрация пропилпероксидных радикалов $C_3H_7O_2$ увеличилась почти на два порядка, а также увеличилась скорость окисления C_3H_8 (реакции (6.11), (6.11a)). Большая величина радикалов $C_3H_7O_2$ сместила равновесие в реакции $R+O_2 \leftrightarrow RO_2$ ($R=C_3H_7$) вправо; их максимальные концентрации ($C_3H_7O_2$ и C_3H_7) почти не зависят от начальной температуры. Максимум ОТК

уменьшается уже при $W=0.005$ эВ/молекула и, более того, исчезает при большей вложенной энергии (см. рисунок 6.6).

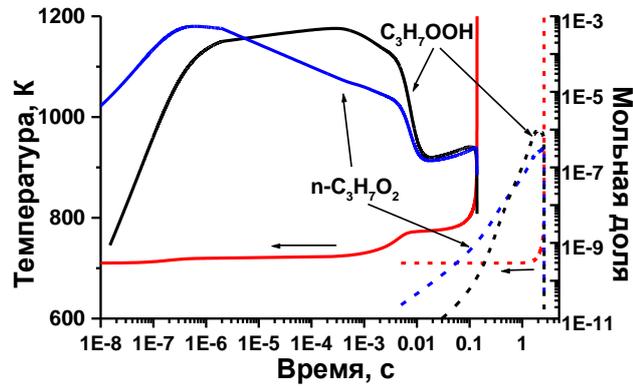


Рисунок 6.9 Зависимость температуры, мольной доли пропилпероксидного радикала и пропилгидропероксида от времени. Сплошная линия - воздействие разряда, $W=0.01$ эВ/молекула, пунктирная линия - самовоспламенение. $T_0=710$ К. $P_0=5.5$ бар, $\phi=1.66$.

Поведение $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ аналогично поведению $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$

Исчезновение ОТК при воздействии разряда обеспечивается частичным замещением химического кинетического механизма на изотермической стадии. Этот эффект демонстрируется на рисунке 6.9 для условий $W=0.01$ эВ/молекула и $T_0=710$ К. Изотермическая стадия сокращается приблизительно с 1 секунды до $3 \cdot 10^{-4}$ с, и появляется стадия холодного пламени (ступенчатый рост температуры), благодаря включению низкотемпературного разветвляющего механизма (6.10)-(6.12a) с инициацией процесса в реакциях (6.26) и (6.27), а не в реакциях (6.7) и (6.7a) при самовоспламенении. Таким образом, вместо высокотемпературного механизма разветвления при окислении смеси при невысокой температуре ($T \sim 700$ К), который порождает ОТК, включается низкотемпературный механизм разветвления через промежуточные компоненты с инициацией атомами О, наработанными разрядом. Из-за высокой концентрации $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$, а затем, и $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$ (рисунки 6.8, 6.9), происходит повышение температуры приблизительно на 60° за счет разложения $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$ с частичным высвобождением энтальпии в реакциях (6.12)-(6.12a). Стадия голубого пламени начинается при $T \sim 770$ К, что соответствует окончанию области ОТК (см. рисунок 6.1), где скорость окисления, в соответствии с высокотемпературным механизмом разветвления (6.22)-(6.25), заметно больше, чем та же скорость при $T_0=710$ К. Время индукции τ_{in} при $T_0=710$ К уменьшается с 2.594 с до 0.139 с, в 18.7 раза. В области ОТК основным был высокотемпературный механизм, но работал он медленно при низких для этого диапазона температурах. Можно сказать, что под воздействием разряда мы перемещаем систему в другой температурный диапазон, где разветвление происходит по тому же высокотемпературному механизму, но при более высоких температурах и, следовательно, быстрее. Таким образом, частично заменив высокотемпературный

механизм на низкотемпературный за счет разряда, мы вывели систему из аномального (немонотонного) поведения.

6.5 Связь между удельным энерговкладом и уменьшением отрицательного температурного коэффициента

Как было показано выше (рисунки 6.6, 6.7), время индукции и уменьшение амплитуды ОТК зависят от удельной вложенной энергии W , коэффициента избытка топлива ϕ и начальной температуры смеси T_0 . На основании проведенного моделирования удалось найти корреляцию между W и величиной ключевого компонента $[C_3H_7O_2]_{max}$ (рисунок 6.8), которая позволяет предсказать минимально требуемое значение W для подавления ОТК при различных ϕ .

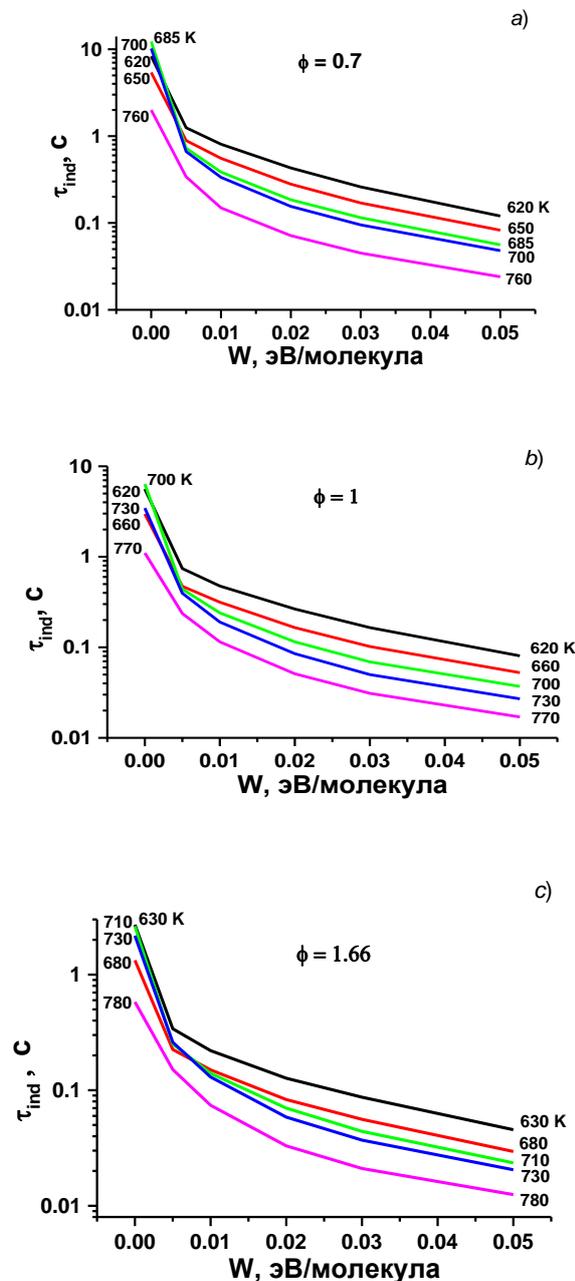


Рисунок 6.10 Зависимость времени индукции от удельной вложенной энергии и начальной температуры для различных коэффициентов избытка топлива ϕ . $P_0 = 5.5$ бар

Зависимость времени индукции от вложенной энергии представлена на рисунке 6.10 для разных начальных температур и значений $\phi=0.7, 1, 1.66$. Рассматривается тот диапазон температур, где наблюдается немонотонное поведение времени индукции, то есть $T_0=620-780$ К. Область ОТК исчезает или менее выражена уже при $W=0.005$ эВ/молекула. До этого значения W отчетливо видно перемешанное поведение кривых времени индукции в зависимости от T_0 , например, при $\phi=1$ время индукции $\tau_{in}(T_0=730 \text{ К}) > \tau_{in}(T_0=660 \text{ К})$. При большем значении W семейство кривых выстраивается в правильном порядке: время индукции уменьшается с увеличением начальной температуры: $\tau_{in}(T_0=730 \text{ К}) < \tau_{in}(T_0=660 \text{ К})$. В определенном смысле наблюдается пороговый эффект воздействия разряда на исчезновение ОТК при $W=0.005$ эВ/молекула.

Начальные концентрации атомов О и радикалов C_3H_7 , возникающие в результате действия разряда, тесно связаны с максимальным значением пропилпероксидных радикалов $C_3H_7O_2$ (рисунок 6.4, реакции (6.26), (6.27), (6.10), (6.10а)). Зависимость времени индукции от их отношения $Z = ([O]_0 + [C_3H_7]_0) / [C_3H_7O_2]_{max}$ дает расположение пересечения кривых, соответствующее минимальному отношению Z_{min} для исчезновения ОТК (рисунок 6.11). Это точка перестройки кривых в правильном порядке. Это соотношение близко к 1 и не зависит от ϕ .

Соотношение между значением $([O]_0 + [C_3H_7]_0) / [C_3H_7O_2]_{max}$ и вложенной энергией показано на рисунке 6.12 для богатых и бедных смесей. Пересечение кривых и прямой $Z=1$ дает минимум W для исчезновения отрицательного температурного коэффициента при определенных условиях. Например, для $\phi=1.66$ и $T_0=630$ К требуется $W_{min} \approx 0.02$ эВ/молекула, что коррелирует с рисунком 6.6 (зависимости времени индукции от начальной температуры), тогда как в условиях $\phi=0.7$ и $T_0=760$ К область ОТК исчезает при $W_{min} = 0.005$ эВ/молекула (см. также рисунок 6.7). Такие кривые могут помочь определить путем моделирования величину W_{min} для заданных условий - вида топлива, ϕ и T_0 . Варьируя значение $([O]_0 + [C_3H_7]_0)$, можно найти значение $[C_3H_7O_2]_{max}$, когда $Z=1$, а затем оценить удельную вложенную энергию для получения начальных концентраций $([O]_0 + [C_3H_7]_0)$.

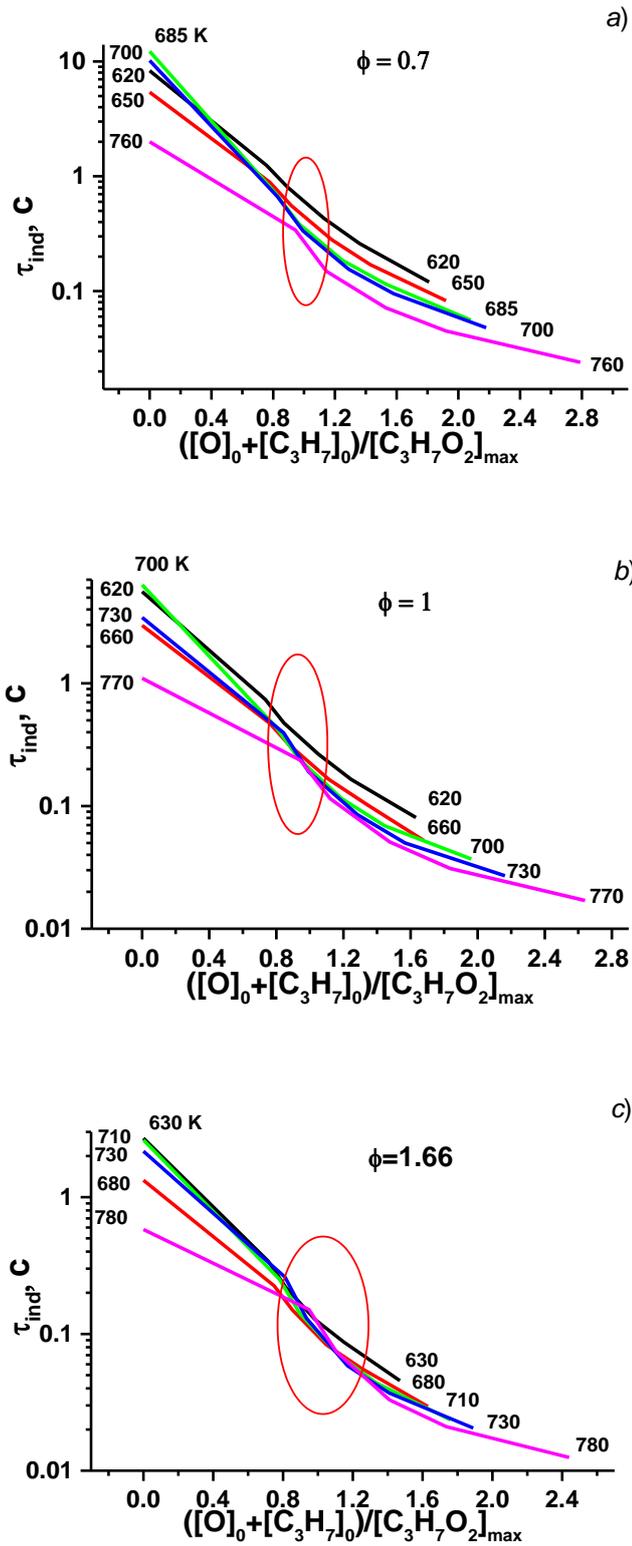


Рисунок 6.11 Зависимость времени индукции от отношения концентраций и начальной температуры для различных коэффициентов избытка топлива ϕ . $P_0 = 5.5$ бар

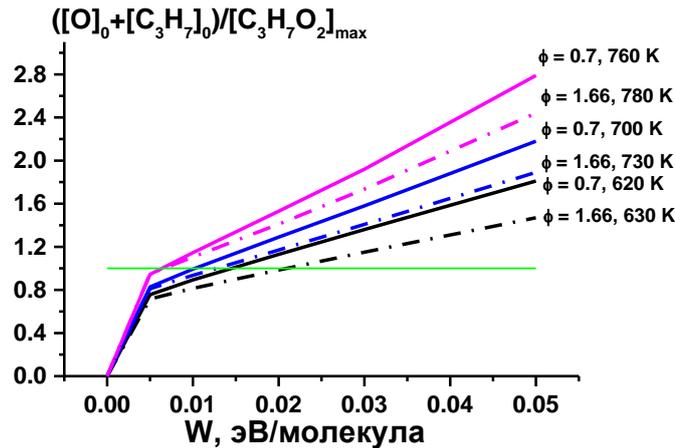


Рисунок 6.12 Зависимость отношения концентраций компонентов от вложенной энергии для разных температур и коэффициентов избытка топлива ϕ . Пересечение кривых и прямой $Z = ([O]_0 + [C_3H_7]_0) / [C_3H_7O_2]_{max} = 1$ дает минимум W для исчезновения отрицательного температурного коэффициента

Было бы интересно сравнить энергию для исчезновения ОТК с минимальной энергией воспламенения, которая необходима для распространения волны горения. Оценка энергии может быть сделана с использованием метода для определения критического радиуса пламени и минимальной энергии воспламенения для возбуждения сферического пламени, как это сделано в работе [402]. Однако в той работе рассматриваются другие составы смесей, чем в данной задаче. Эта оценка может быть важной, поскольку либо воспламенение возникает в результате образования и распространения пламени от воспламенителя, либо это является результатом самовоспламенения объема вследствие изменения химической реактивности смеси при воздействии разрядом.

6.6 Выводы по Главе 6

Результаты моделирования многостадийного воспламенения получены для смеси пропан-воздух при воздействии разряда. Для описания горения использовалась собственная разработанная химическая кинетическая система реакций, состоящая из 103 компонентов и 700 реакций. Моделирование проводилось при постоянном объеме и в адиабатических условиях в нульмерном приближении для начального давления 5.5 бар. Результаты моделирования самовоспламенения хорошо согласуются с данными эксперимента [289].

Предполагалось, что в разряде имеется пространственно однородная область плазмы с относительно высоким значением $E/n \sim 100$ Тд, подобная диффузной короне в экспериментах [208]. Начальные концентрации радикалов (O, H, n-C₃H₇ iso-C₃H₇), возникающие при воздействии

разряда, определялись в приближении постоянного приведенного электрического поля для различных значений удельной вложенной энергии: 0.005-0.05 эВ/молекула.

В результате моделирования впервые было показано, что разряд не подавляет, а стимулирует развитие и увеличивает интенсивность холодного пламени. Он резко сокращает время задержки воспламенения холодного пламени (изотермическую стадию) - более чем на 2 порядка, и уменьшает полное время индукции более чем на порядок. Разряд способствует быстрому образованию промежуточных долгоживущих пропилпероксидных радикалов $C_3H_7O_2$ и гидропероксида C_3H_7OOH в больших концентрациях за счет включения низкотемпературного разветвляющего механизма с инициацией процесса в реакциях C_3H_8+O и C_3H_8+OH . Дальнейшее частичное высвобождение химической энтальпии (нагрев) вследствие разложения органических гидропероксидов (C_3H_7OOH , CH_3OOH , CH_3CO_3H , C_2H_5OOH) приводит к ярко выраженному эффекту. Поскольку неравновесный наносекундный разряд ускоряет образование холодного пламени и усиливает его интенсивность, то воздействие разряда может привести к усилению характерного для холодных и голубых пламен свечения синего и голубого цвета (см. Главу 2) за счет роста концентрации возбужденных молекул CH_2O^* и CHO^* .

Впервые показано, что при воздействии разряда отрицательный температурный коэффициент (ОТК) полной скорости окисления смеси пропан-воздух уменьшается или его проявление (величина отклонения времени индукции от монотонного поведения в зависимости от начальной температуры смеси) заметно снижается. Это зависит от удельного энерговклада. Уже при небольшой вложенной энергии 0.005 эВ/молекула проявление ОТК уменьшается. Это связано с частичной заменой химического кинетического механизма на изотермической стадии в области ОТК (когда работает только механизм высокотемпературного окисления), а именно: включением низкотемпературного механизма разветвления цепи вследствие большой концентрации $C_3H_7O_2$ и ступенчатого повышения температуры (стимуляция стадии холодного пламени). Таким воздействием топливно-воздушная смесь «переносится» в диапазон температур, где высокотемпературный механизм окисления реализуется с более высокой скоростью, т.к. температура смеси на несколько десятков градусов выше по сравнению со случаем самовоспламенения. Топливо начинает потребляться быстрее и ОТК исчезает.

Была получена связь между удельной вложенной энергией газ, концентрациями первичных радикалов, возникающих в результате действия разряда, и ключевым компонентом $C_3H_7O_2$, который определяет поведение ОТК. Чтобы ликвидировать ОТК, минимальное значение отношения $([O]_0+[C_3H_7]_0)/[C_3H_7O_2]_{max}$ должно быть равно 1. Оно не зависит от коэффициента избытка топлива ϕ .

Таким образом, значительное влияние разряда связано с тем, что неравновесная плазма электрического разряда инициирует быстрое образование активных частиц и их реакции с

молекулами топлива (C_3H_8), ускоряя цепной процесс. Поскольку полная скорость процесса окисления пропорциональна концентрации активных частиц, создаваемых внешним источником (разрядом), то это приведет к более высокой начальной скорости окисления, и, соответственно, ускорению процессов аккумуляции тепла и переходу от цепного изотермического механизма к цепочно-тепловому. Изменение механизма разветвления, т.е. частичная замена вырожденного разветвления в реакциях инициации цепи на простое разветвление через радикалы OH , O , H приводит к сокращению изотермической холодно-пламенной стадии.

Авторы работы [233], ссылаясь на наши исследования [176], что неблагоприятные эффекты химии ОТК могут быть минимизированы в зависимости от количества вложенной энергии, инжектируемой плазмой, делают аналогичный вывод на основе их экспериментальных исследований.

Как упоминалось выше, электрический разряд, такой как наносекундный коронный разряд, способствует более быстрому окислению (образованию органических гидропероксидов) топливно-воздушной смеси при низких температурах ($T_0=500-800$ К), способствуя возникновению стадии горячего пламени. Тем не менее, следует отметить, что в реальное топливо могут быть добавлены антидетонационные присадки. Антидетонационные присадки являются антиоксидантами, и их действие противоположно действию разряда, который ускоряет появление холодного пламени. Антидетонационные соединения задерживают воспламенение при низких температурах. В зависимости от вида (на основе металлов, например, $Fe(C_5H_5)_2$ (ферроцен), $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ или на основе аминов, таких как $C_6H_5NHCH_3$) антидетонатор разлагает органические гидропероксиды или замедляет их образование, тем самым подавляя возникновение холодного пламени [224, 403], которое может привести к горячему воспламенению (и детонации) до того, как подойдет фронт пламени от свечи зажигания в двигателе внутреннего сгорания, или вызвать раннее спонтанное воспламенение во всем объеме камеры сгорания двигателя, в котором воспламенение возникает от сжатия (двигатель НССІ и дизель). Предполагается, что электрический неравновесный разряд будет использоваться для стабилизации или стимуляции воспламенения в обедненной топливно-воздушной смеси [5,197]. Однако совместное использование электрического разряда и антидетонационных присадок в реальной топливно-воздушной смеси требует особого изучения из-за их противоположного действия.

Глава 7 УПРАВЛЕНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕМ В КОМПРЕССИОННОМ ДВИГАТЕЛЕ С ГОМОГЕННОЙ СМЕСЬЮ С ПОМОЩЬЮ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ РАЗРЯДА

Результаты, представленные в этой главе, были опубликованы в статьях [215,404].

В настоящее время нет полного понимания того, как в двигателе НСЦИ проявляют себя многостадийное воспламенение топливно-воздушной смеси, а именно: низкотемпературное выделение тепла (LTHR), или стадия холодного пламени, и выделение тепла при средних температурах (ITHR), или стадия голубого пламени, под воздействием электрического разряда с точки зрения химической кинетики [169]. Целью данной работы было прояснить, как разряд воздействует на стадии LTHR и ITHR, чтобы можно было управлять воспламенением. Предполагается, что инициатором воспламенения является высокочастотный коронный разряд, свойства которого описаны в разделе 1.7. Задача состоит в определении оптимального момента включения разряда, т.е. при каком угле поворота коленвала наиболее эффективно и выгодно включать разряд с точки зрения удельного энерговклада, наработки NO_x , CO , несгоревших углеводородов (УНС), мощности и времени задержки воспламенения относительно ВМТ. Основное внимание в данной работе уделено плазмохимическому аспекту при использовании стримерной короны в двигателе НСЦИ.

Возможность управления воспламенением изучается с помощью инъекции небольшой массы топливно-воздушной смеси в цилиндр двигателя НСЦИ, активированной неравновесным наносекундным разрядом. Добавка химически активных частиц, наработанных разрядом, при заданном угле поворота коленвала определяет момент (или угол), при котором происходит воспламенение. Задача рассматривается для условий низких входных температур ($T_{in}=360-400$ К) и разных коэффициентов избытка топлива $\phi=0.33-0.5$. В качестве топлива используется пропанобутановая смесь в следующей пропорции: $90\%C_3H_8+10\%C_4H_{10}$, которой свойственно многостадийное воспламенение. Топливные смеси на основе метана, пропана и бутана рассматриваются как альтернативные виды топливных смесей по отношению к дизельному или бензиновому топливу с точки зрения экологии и организации горения.

Для моделирования рабочего цикла двигателя НСЦИ с внешним воздействием импульсно-периодическим наносекундным разрядом используется модель химического реактора сжатия, которая изложена в разделе 3.2.

7.1 Расчет нагрева и концентраций химически активных частиц при воздействии разряда на инжестируемую массу газа

Поскольку время воспламенения в двигателе НСЦИ, прежде всего, определяется химической кинетикой, то вся предыстория протекания процесса окисления, которая зависит от температуры, давления, состава, внешнего воздействия и др., будет влиять на процесс и момент воспламенения. В этом состоит трудность, как отмечено в [169], в управлении воспламенением в двигателе НСЦИ в отличие от дизельного двигателя или двигателя с искровым зажиганием.

В данной работе предлагается метод воздействия, который изменяет ход протекания процесса окисления до ВМТ, и как следствие, момент воспламенения. Предлагается использовать импульсный коронный разряд наносекундной длительности (частота ~ 5 МГц) похожий на тот, что исследуется в работах [3,4,183,405]. Этот тип разряда дает возможность регулировать удельный энергозатрат и длительность воздействия в зависимости от давления смеси, и, следовательно, контролировать температуру и концентрации химически активных частиц, возникающих в результате диссоциации электронным ударом в сильном электрическом поле. Разряд может активировать смесь непосредственно в камере сгорания в некоторой его части, занятой стримерами, или в момент инжестии смеси через специальный порт в конфигурации, как в работе [209], в многоимпульсном режиме. Число импульсов может достигать нескольких тысяч.

Для определения нагрева ΔT_{dis} массы газа под действием разряда, и концентрации активных частиц использовался подход, изложенный в нашей работе [215]. Известно, что в стримерной короне приведенное электрическое поле очень неоднородно и зависит от напряжения, давления в камере сгорания, размера разрядного промежутка, длительности импульса, скорости нарастания импульса напряжения [4,73-76,183,405,209,]. Нароботка атомов О, как основных радикалов, влияющих на протекание окислительных реакций, в длинных разрядных промежутках и большой длительности импульса (десятки-сотни наносекунд) происходит, в основном, во вторичном стримере [73-76,78], где приведенное электрическое поле $E/n \sim 100$ Тд, n - плотность газа. Основной энергозатрат тоже реализуется во вторичном стримере [78]. Нароботка активных частиц при более высоких полях, характерных для первичных стримеров (длительность 20 нс и меньше), также имеет место [73-76]. Однако для оценок влияния активных частиц, полученных в результате действия разряда, на воспламенение в цилиндре компрессионного двигателя, не так важно, где происходит нароботка радикалов: в первичных или вторичных стримерах, поскольку G -факторы слабо зависят от приведенного электрического поля при $E/n \geq 100$ Тд [99]. Поэтому расчеты состава химически активных частиц в обработанной разрядом массе газа и температура этой массы газа находились для величины $E/n = 100$ Тд и заданного удельного энергозатрата Q_{dis} , который варьировался. Величина Q_{dis} задавалась в диапазоне 0.01-0.11 эВ/молекула.

В Главе 6 и в работе [176] для вычисления концентрации активных частиц, а именно: атомов O, возбужденных молекул N_2^* ($E^* \geq 6.17$ эВ – энергия возбуждения), радикалов C_3H_7 и H, представлена упрощенная система реакций, которая включает только реакции диссоциации кислорода и пропана электронным ударом, а также диссоциацию O_2 в соударениях с N_2^* . Для определения концентрации O, C_3H_7 и H находятся G -факторы – число частиц, наработанных в разряде, на 100 эВ вложенной энергии при фиксированном приведенном электрическом поле:

$$G_m = 100 \sum_i x_i \frac{k_{ml}}{v_d(E/n)}$$

где x_i – мольная доля i -го компонента (N_2 , O_2 , C_3H_8), v_d – дрейфовая скорость электронов, k_{ml} – константа скорости l -й реакции возбуждения или диссоциации прямым электронным ударом, в которой образуется компонент m . Константы скоростей находились по программе BOLSIG+ [99, 368]. Расчеты сделаны аналогично тому, как описано в Главе 6 и в работе [176]. В таблице 7.1 приведены значения G -факторов для бедной пропано-воздушной смеси с коэффициентом избытка топлива $\phi=0.5$ и 0.33 .

Таблица 7.1 G -факторы химически активных частиц O, C_3H_7 и H, наработанных в области действия разряда

ϕ	$G(O)$	$G(n-C_3H_7+iso-C_3H_7)$, $G(H)$
0.5	9.1	0.246
0.33	9.5	0.17

Температура смеси в потоке массы j_m^{dis} определяется как $T_{dis} = T_0 + \Delta T_h$, где T_0 – температура смеси в камере сгорания в момент включения разряда, ΔT_h – нагрев потока массы j_m^{dis} разрядом. ΔT_h зависит от удельного энерговклада и определяется следующим образом:

$$\Delta T_h = ((Q_{dis} - Q_{ac}) \cdot (\gamma - 1) / \gamma) \cdot 11604 \text{ (К/эВ)},$$

где Q_{dis} – полный удельный энерговклад в эВ/молекула, Q_{ac} – удельный энерговклад, идущий на образование активных частиц. Q_{dis} – задается, Q_{ac} – определяется по формуле, используя значения энергии диссоциации:

$$Q_{ac} = [O] \cdot 2.5 \text{ eV} + [C_3H_7] \cdot 1.925 \text{ eV} + [H] \cdot 1.925 \text{ eV}$$

аналогично методу, который описан в Главе 6 и в [176], γ – отношение удельных теплоемкостей. Давление в потоке j_m^{dis} полагается постоянным. ΔT_h включает быстрый нагрев [401] и нагрев за счет релаксации колебательно возбужденных молекул. Время колебательной релаксации и продукты реакций колебательно возбужденных молекул с другими частицами зависят от давления, состава смеси и от температуры газа [218]. В рассматриваемых условиях (высокие

давления $P=8-45$ бар, наличие молекул пропана, повышенная температура смеси $T_0 \sim 600-950$ К) в первом приближении можно считать, что релаксация быстрая, около 20 нс и меньше, оцененная по формулам из работы [406]. Концентрации радикалов O, C₃H₇ и H для разных энергокладов и нагрев газа приведены в таблицах 7.2 и 7.3.

Таблица 7.2 Начальные концентрации и нагрев ΔT_h потока массы j_m^{dis} , активированного разрядом. ΔT_{th} – нагрев массы газа, активированной разрядом, если бы вся энергия мгновенно перешла в тепло – равновесный нагрев; $\Delta T_{ac} = \Delta T_{th} - \Delta T_h$. $\phi=0.5$, $\gamma=1.33$

Q_{dis} эВ/молекула	[O] ppm	[n-C ₃ H ₇] [i-C ₃ H ₇] ppm	[H] ppm	ΔT_{th} градус	$\Delta T_h, (\Delta T_{ac})$ градус
0.01	910	13	25	29	22 (7)
0.02	1820	25	50	60	45 (15)
0.03	2730	38	75	87	66 (21)
0.05	4550	63	125	145	110 (35)
0.07	6370	86	172	202	154 (48)
0.09	8190	111	221	260	199 (61)

Таблица 7.3 Начальные концентрации и нагрев ΔT_h потока массы j_m^{dis} , активированного разрядом. ΔT_{th} – нагрев массы газа, активированной разрядом, если бы вся энергия мгновенно перешла в тепло – равновесный нагрев; $\Delta T_{ac} = \Delta T_{th} - \Delta T_h$. $\phi=0.33$, $\gamma=1.34$

Q_{dis} эВ/молекула	[O] ppm	[n-C ₃ H ₇] [i-C ₃ H ₇] ppm	[H] ppm	ΔT_{th} градус	$\Delta T_h, (\Delta T_{ac})$ градус
0.01	950	9	17	29	22 (7)
0.02	1900	17	34	58	44 (14)
0.03	2850	26	51	86	67 (19)
0.05	4750	43	85	144	109 (35)
0.07	6650	60	119	201	152 (49)
0.09	8550	77	153	259	196 (63)

Удельный энергоклад зависит от плотности газа. Чтобы не быть связанным с изменением плотности инжектируемой смеси из-за изменения давления и температуры смеси в процессе сжатия, а также нагрева потока j_m^{dis} за счет разряда, он указывается в единицах эВ/молекула. Для получения удельного энергоклада в единицах Дж/см³ достаточно умножить на плотность газа.

7.2 Кинетический анализ различных режимов воспламенения

7.2.1 Выбор оптимального момента включения разряда

В этом разделе представлены результаты моделирования для бедных смесей C_3H_8 -воздух с $\phi=0.33-0.5$. Параметры двигателя НССИ, использованные для моделирования, указаны в таблице 3.2.1. Время воспламенения в расчетах определялось в момент максимальной температуры. Моделирование проводилось только для первого цикла. Детальный анализ влияния разряда на момент воспламенения в двигателе НССИ представлен для режима пропуска воспламенения, соответствующего $\phi=0.5$ и температуре на входе впускного тракта $T_{in}=380$ К. Воспламенение происходило при $T_{in} \geq 390$ К, как показано на рисунке 7.1.

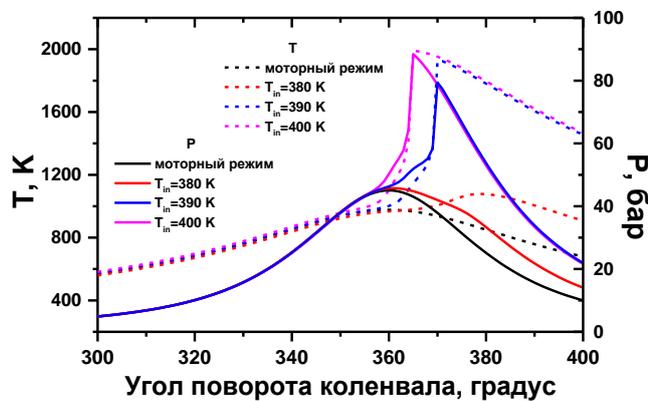


Рисунок 7.1 Температура и давление, в зависимости от угла поворота коленвала для моторного (без топлива) режима и топливного режима с различными температурами на впуске при $\phi = 0.5$. Режим пропуска воспламенения - при $T_{in}=380$ К

Выбор момента воздействия разряда зависит от того, имеет ли топливно-воздушная смесь свойство многостадийного воспламенения, и при каких условиях (P и T). Пропано-воздушная смесь обладает таким свойством. На рисунке 7.2 для двух режимов с $T_{in}=380$ К и $T_{in}=390$ К показаны скорость тепловыделения и концентрации основных компонентов, которые характеризуют каждую стадию тепловыделения. На стадии холодного пламени из-за разложения органических гидропероксидов, таких как C_3H_7OOH и CH_3OOH [176] (см. также Главу 6), тепловыделение происходит при $T \sim 700-850$ К (в зависимости от давления) в процессе окисления топлива RH (C_3H_8) в следующей цепочке реакций:



где $R=n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, CH_3 , C_2H_5 , CH_3CO ; ΔE - быстрое тепловыделение при разложении органических гидропероксидов C_3H_7OOH , C_2H_5OOH , CH_3COOOH и CH_3OOH [176], приводящее к ступенчатому росту температуры. При повышении температуры обратная реакция (7.1) начинает преобладать, и производство RO_2 резко падает. В процессе разложения указанных гидропероксидов до момента времени с углом $\alpha=345$ CAD (рисунок 7.2) тепловыделение $dQ/dCAD$ начинает увеличиваться (CAD – Crank Angle Degrees). Эта стадия относится к стадии низкотемпературного выделения тепла (LTHR). Первый максимум $dQ/dCAD$ ($\alpha=364$ CAD) для $T_{in}=390$ К относится к стадии голубого пламени с промежуточным тепловыделением (ITHR) при $T=1000-1200$ К и вызван следующими реакциями [176] (также см. Главу 6):



Второй максимум соответствует стадии горячего пламени с высокотемпературным тепловыделением (HTHR), которое в значительной степени связано с образованием конечных продуктов окисления CO_2 и H_2O следующим образом:

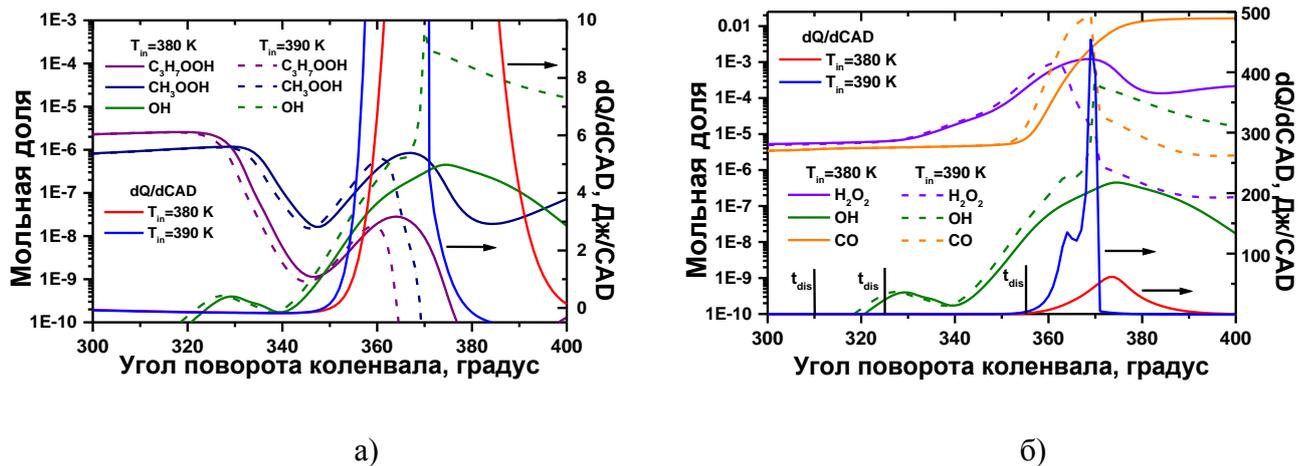


Рисунок 7.2 Концентрации (сплошная линия - для $T_{in} = 380$ К, пунктирная линия - для $T_{in} = 390$ К) и скорость тепловыделения $dQ/dCAD$ (сплошная линия) в зависимости от угла поворота коленчатого вала для режима пропуска воспламенения ($T_{in}=380$ К) и режима с воспламенением ($T_{in}=390$ К). Различные времена включения разряда t_{dis} указаны на рисунке 7.2,б. $\phi = 0.5$

Помимо выделения тепла каждая стадия характеризуется появлением максимума $[OH]$ во времени (рисунок 7.2,б). Для режима с $T_{in}=390$ К это соответствует углам $\alpha=327$ CAD, $\alpha=364$ CAD

и $\alpha=370$ CAD, в отличие от режима пропуска воспламенения, который имеет только один небольшой максимум $dQ/dCAD$ из-за неполного окисления и два максимума ОН. Из-за повышенной начальной температуры ($T_{in} = 390$ К вместо $T_{in} = 380$ К) разложение органических гидропероксидов (реакция (7.3)) начинается раньше с образованием ОН, что приводит к более раннему выделению тепла на стадии LTHR и образованию H_2O_2 (обратная реакция (7.7)). Разложение H_2O_2 с повышением температуры в результате сжатия увеличивает скорость тепловыделения на стадии ITHR, что способствует более быстрому образованию CO, а затем и его сжиганию (см. рисунок 7.2,б) (стадия НТНР). При $T_{in}=380$ К сгорания образовавшегося CO не происходит, и его высокая концентрация сохраняется в выхлопе двигателя.

Выбор времени для инициации разряда t_{dis} основан на более раннем стимулировании тепловыделения с большей величиной на стадиях LTHR и ITHR, так чтобы воспламенение могло произойти после ВМТ. Основываясь на поведении гидропероксидов во времени, были выбраны три момента времени t_{dis} , соответствующие $\alpha=310$ CAD, 325 CAD и 355 CAD. Время действия разряда соответствовало $\Delta t_{dis}=555$ мкс, или 5 CAD, для выбранной угловой скорости (см. таблицу 3.2.1, Глава 3).

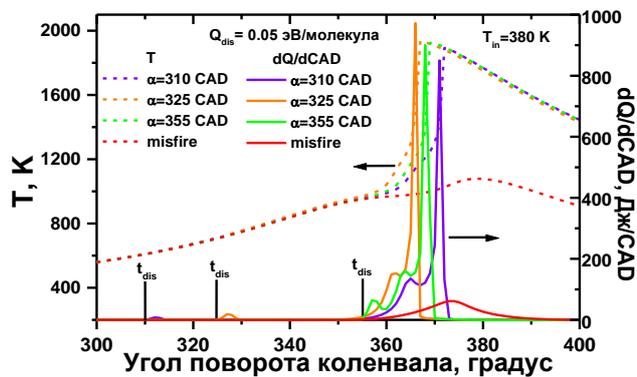


Рисунок 7.3 Температура (пунктирная линия) и скорость тепловыделения (сплошная линия) в зависимости от угла поворота коленчатого вала для режима пропуска воспламенения и трех режимов включения разряда. Указаны различные времена инициации разряда.

$$\phi=0.5, Q_{dis} = 0.05 \text{ эВ/молекула}$$

Зависимость температуры и скорости тепловыделения от угла поворота коленчатого вала показана на рисунке 7.3 для трех режимов инициирования разряда для вложенной энергии в обработанный разрядом газ $Q_{dis} = 0.05$ эВ/молекула. Первый максимум в динамике $dQ/dCAD$ для каждого режима соответствует теплу, выделяемому за счет действия разряда. Во всех трех режимах воспламенение происходит; однако время задержки воспламенения относительно ВМТ отличается. Наименьшее время задержки $\Delta\alpha=6.8^\circ$ наблюдается при $\alpha=325$ CAD, затем $\Delta\alpha=9.1^\circ$ при

$\alpha=355$ CAD и $\Delta\alpha=12.1^\circ$ при $\alpha=310$ CAD. Как видно из рисунка 7.3, для случаев $\alpha=325$ CAD и $\alpha=310$ CAD температура в цилиндре после активации разрядом почти не изменилась (так же, как и давление) до момента $\alpha=355$ CAD, потом начинается быстрое выделение тепла, приводящее к воспламенению. При большей энергии, вложенной в обрабатываемый газ ($Q_{dis} = 0.09$ эВ/молекула), скорость тепловыделения увеличивается, стадия LTHR длится дольше, а время между стадиями LTHR и ITHR сокращается, как показано на рисунках 7.4а,б. Воспламенение начинается раньше; однако максимальная температура увеличивается немного, как видно для режима $\alpha=325$ CAD на рисунке 7.4а (пунктир).

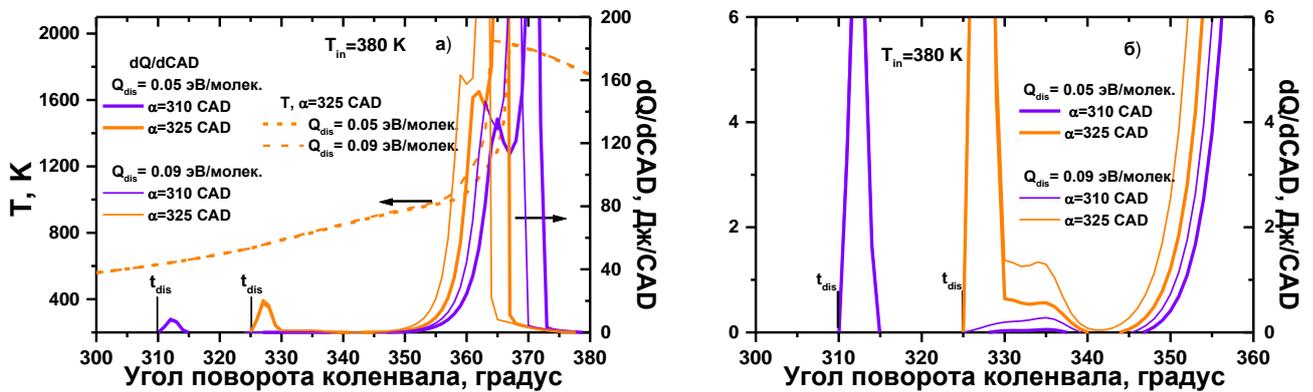


Рисунок 7.4 Температура (пунктирная линия) и скорость тепловыделения (сплошная линия) в зависимости от угла поворота коленчатого вала для двух режимов работы разряда ($\alpha=310$ CAD и $\alpha=325$ CAD) и разной вложенной энергии $Q_{dis} = 0.05$ эВ/молекула и $Q_{dis} = 0.09$ эВ/молекула. Диапазон стадии LTHR между 325 и 340 CAD показан на рисунке 7.4б в виде ступеньки. $\phi = 0.5$

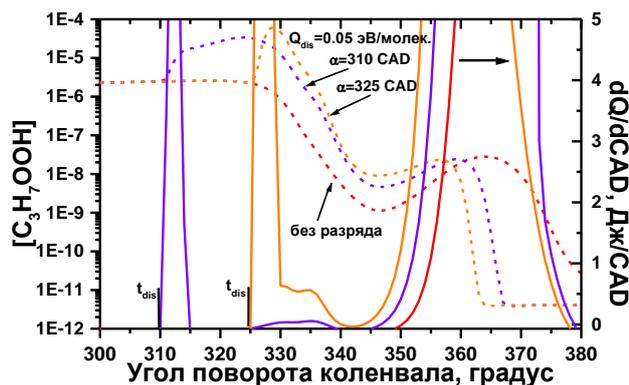


Рисунок 7.5 Влияние концентрации C_3H_7OOH на скорость тепловыделения. Концентрация C_3H_7OOH и $dQ/dCAD$ для режима пропуска воспламенения (без разряда) и двух режимов с инициацией разряда при $\alpha=310$ CAD и $\alpha=325$ CAD в зависимости от угла поворота коленчатого вала. $\phi = 0.5$, $T_{in} = 380$ K, $Q_{dis} = 0.05$ эВ/молекула

Рисунки 7.5-7.7 проясняют причину воспламенения, стимулированного разрядом. На рисунке 7.5 для режимов $\alpha=310$ CAD и $\alpha=325$ CAD показаны скорость тепловыделения и мольная доля пропилгидропероксида. В момент инициации, воздействие разряда приводит к резкому увеличению $[C_3H_7OOH]$ вместо уменьшения $[C_3H_7OOH]$ в режиме пропуска воспламенения. Более высокая концентрация C_3H_7OOH в случае воздействия разряда, при разложении C_3H_7OOH вызывает повышение температуры на стадии LTHR, а также из-за разложения другого гидропероксида, CH_3OOH (см. рисунок 7.6). Поскольку концентрация их выросла больше, чем на порядок, то возросло и выделение тепла при их разложении. Этого не происходит для режима $\alpha=355$ CAD, т.к. стадия LTHR уже закончилась до начала воздействия разряда, и роста концентрации гидропероксидов не происходит.

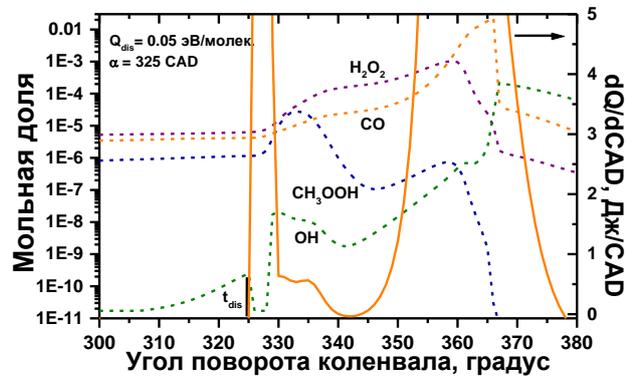


Рисунок 7.6 Концентрации некоторых компонентов и скорость тепловыделения для режима с инициацией разряда при $\alpha=325$ CAD в зависимости от угла поворота коленчатого вала.

$$\phi = 0.5, T_{in} = 380 \text{ K}, Q_{dis} = 0.05 \text{ эВ/молекула}$$

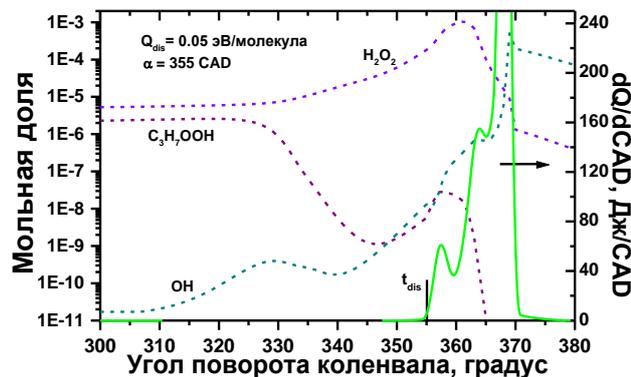


Рисунок 7.7 Влияние концентраций C_3H_7OOH и H_2O_2 на скорость тепловыделения. Концентрации и $dQ/dCAD$ для режима с инициацией разряда при $\alpha=355$ CAD в зависимости от угла поворота коленчатого вала. $\phi = 0.5, T_{in} = 380 \text{ K}, Q_{dis} = 0.05 \text{ эВ/молекула}$

Для более раннего включения разряда при $\alpha=310$ CAD рост $[C_3H_7OOH]$ и $dQ/dCAD$ имеют меньшие значения, чем при $\alpha=325$ CAD, поэтому дополнительный рост температуры меньше. Поведение $[C_3H_7OOH]$ для режима $\alpha=310$ CAD за ВМТ аналогично поведению $[C_3H_7OOH]$ для режима $\alpha=355$ CAD. Однако для $\alpha=355$ CAD время задержки воспламенения меньше. Причина этого становится понятной из сравнения рисунков 7.5-7.7. Для режима $\alpha=310$ CAD или 325 CAD реализуются оба ресурса дополнительного тепловыделения, т. е. на стадии LTHR (реакции (7.1) - (7.3)), а также на стадии ITHR (реакции (7.4) - (7.7)). Для режима $\alpha=355$ CAD используется только возможность на стадии ITHR; однако это более эффективно, чем в режиме $\alpha=310$ CAD, поскольку процесс происходит при более высокой температуре (~ 1000 K), близкой к порогу горячего воспламенения – стадия HTHR.

7.2.2 Причина селективности момента воздействия разряда

Причина оптимального воздействия при $\alpha_{dis}=325$ CAD связана с частичным замещением кинетического механизма, как это показано в расчетах Главы 6 и [176]. При стимулировании разрядом низкотемпературной стадии происходит значительное увеличение концентрации C_3H_7OOH и CH_3OOH . В этом случае изотермический механизм вынужденного разветвления цепи через промежуточные продукты окисления (7.1)-(7.3), характерного для этой стадии, частично заменяется термическим механизмом разветвления через простые радикалы типа O, OH, H:

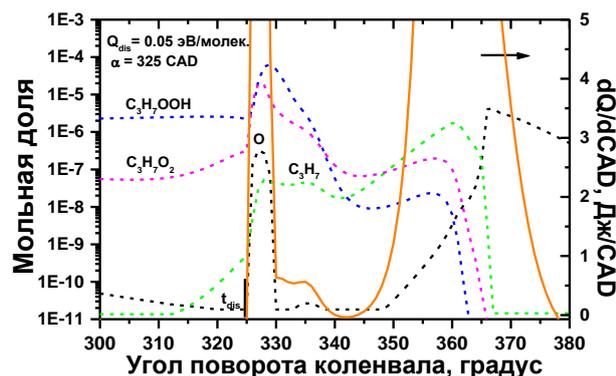


Рисунок 7.8 Концентрации компонентов и скорость тепловыделения для режима с инициацией разряда при $\alpha = 325$ CAD в зависимости от угла поворота коленчатого вала.

$$\phi = 0.5, T_{in} = 380 \text{ K}, Q_{dis} = 0.05 \text{ эВ/молекула}$$

Добавление химически активных частиц, таких как атомы O в момент воздействия разряда на топливо-воздушную смесь, приводит к быстрому взаимодействию атомов O с молекулами топлива и образованию радикалов C_3H_7 , которые запускают цепные реакции (7.1)-(7.3) с

образованием большего количества C_3H_7OOH и CH_3OOH , как показано на рисунках 7.6 и 7.8. Топливо начинает быстрее расходоваться (см. рисунок 7.9 для C_3H_8). Первый максимум концентрации атомов O на рисунке 7.8 появляется во время инициирования разряда, а второй - во время воспламенения. Скорость тепловыделения $dQ/dCAD$ увеличивается, главным образом, за счет разложения C_3H_7OOH и CH_3OOH , а также нагрева при рекомбинации атомов O и добавления части смеси, нагретой под воздействием разряда (см. таблицы 7.2 и 7.3). Максимумы концентрации OH на рисунках 7.6 и 7.7 соответствуют разложению органических гидропероксидов (стадия LTHR) и пероксида H_2O_2 (стадия ITHR) и моменту горячего воспламенения (стадия HTHR). Кроме того, возрастает скорость реакций на стадии ITHR (реакции (7.4)-(7.7)) за счет подъема температуры при большем выделении тепла при разложении C_3H_7OOH и CH_3OOH . Этот процесс увеличивает сначала скорость образования H_2O_2 (реакция, обратная реакции (7.8)), а потом и разложение последнего, приводящее к еще большему росту температуры. Недавно, ускоренное потребление топлива (в том числе, пропана) и снижение температурного порога для перехода к высокотемпературному окислению (реакции (7.4)-(7.7)) наблюдали в экспериментах [233] в сильно разбавленной смеси под воздействием наносекундного разряда. Кроме того, авторы [233] продемонстрировали возможность плазмы ускорить цепной процесс на низкотемпературной стадии при пониженных давлениях (1 бар). Эти результаты находятся в соответствии с результатами нашего моделирования [176].

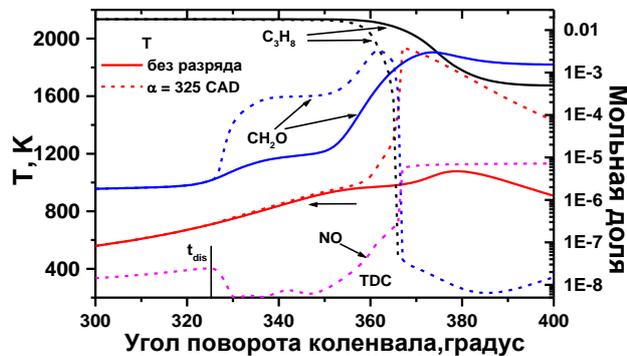


Рисунок 7.9 Эволюция температуры и концентрации пропана, формальдегида и оксида азота в зависимости от угла поворота коленчатого вала. Сравнение двух режимов: пропуск воспламенения (без разряда, сплошная линия) и режим с инициацией разряда при $\alpha=325$ CAD (пунктирная линия).

$$\phi = 0.5, T_{in} = 380 \text{ K}, Q_{dis} = 0.05 \text{ эВ/молекула}$$

На рисунке 7.9 приведены профили концентраций пропана, формальдегида и оксида азота для режима $\alpha=325$ CAD в сравнении с режимом пропуска воспламенения, когда концентрация $NO < 1$ ppm (поэтому не показана). В отличие от NO, при пропуске воспламенения концентрация несгоревших углеводородов на примере CH_2O остается очень высокой: ~ 1500 ppm. Однако разряд

стимулирует образование CH_2O (его максимальная величина не превышает уровень при режиме пропуска воспламенения), который при воспламенении преобразуется в другие продукты с дальнейшим образованием H_2O и CO_2 . Поскольку максимальная температура невысокая ($T_{\text{max}}=1937 \text{ K}$), то концентрация NO в выходном тракте составила 2 ppm, но часть NO успевает окислиться и превратиться в NO_2 , поэтому суммарная концентрация составляет 7.9 ppm (см. рисунок 7.16).

7.3 Связь удельного энерговклада с различными характеристиками горения

7.3.1 Влияние удельного энерговклада на задержку воспламенения

Обобщающие результаты моделирования приведены на рисунках 7.10-7.12. Зависимость времени задержки воспламенения $\Delta\alpha$ после ВМТ от вложенной энергии разряда в цилиндр Q^* приведена для каждого режима работы разряда на рисунке 7.10. Значение Q^* зависит от удельной вложенной энергии Q_{dis} в инжектированную через специальный порт топливно-воздушную массу, обработанную разрядом, число введенных молей η и давления во введенной массе P_{dis} : $Q^*=Q_{\text{dis}}(\text{Дж/моль})\cdot\eta/P_{\text{dis}}$. Значение Q_{dis} изменяется в диапазоне 0.01-0.11 эВ/молекула, $\eta=7.2\cdot 10^{-4}$ - $3.84\cdot 10^{-3}$ и зависит от T_{dis} и P_{dis} в топливно-воздушной массе, обработанной разрядом.

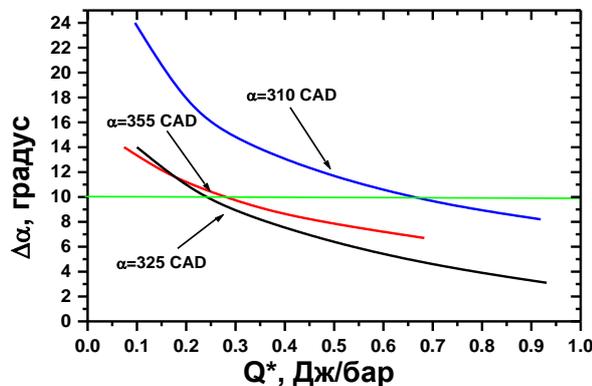


Рисунок 7.10 Зависимость времени задержки воспламенения $\Delta\alpha$ за ВМТ от энерговклада разряда в цилиндр Q^* для трех режимов иницирования разряда. Область оптимального значения задержки воспламенения лежит ниже линии $\Delta\alpha = 10^\circ$

Объем V_{dis} этой массы для всех случаев близок к 6 см^3 . Этот объем определялся расходом $U=11.2$ л/с массы, обработанной разрядом, и временем обработки $\Delta t_{\text{dis}}=555$ мкс. Это условие основано на возможности высокочастотных коронных разрядов создавать примерно одинаковый объем, занимаемый филаментами разряда [3,407], используя резонансную подстройку к переменной плотности газа внутри цилиндра. Как видно из рисунка 7.10, введенная в цилиндр двигателя

энергия разряда намного меньше по сравнению с энергией, выделяемой при горении, которая составляет приблизительно 200-250 джоулей.

Зеленой линией на рисунке 7.10 отмечен предел задержки воспламенения, который не приводит к значительной потере мощности, при этом концентрации NO_x и CO остаются низкими [4,175,196]. Авторы работы [169] считают, что с точки зрения выходной мощности, этот диапазон еще меньше: $\Delta\alpha = 5$ CAD после ВМТ. Задержка воспламенения помогает избежать колебаний давления, однако большие задержки воспламенения приводят к большим тепловым потерям и неиспользованной тепловой энергии на стадии расширения при нисходящем движении поршня. Кроме того, возрастает уровень несгоревших углеводородов и CO (см. ниже). Из рисунка 7.10 следует, что наиболее энергетически выгодным является воздействие разряда при $\alpha_{\text{dis}}=325$ CAD в широком диапазоне энерговкладов. Чем раньше наступает воспламенение, тем выше среднее давление в цилиндре. Среднее давление за рабочий цикл P_{aver} характеризует выходную мощность двигателя. Для условий $T_{\text{in}}=380$ К и $\phi=0.5$ и трех режимов разряда, $P_{\text{aver}}= 6.1-6.9$ бар и средняя мощность двигателя $W=21$ кВт. Однако средняя мощность двигателя НСЦИ в стехиометрических условиях при $T_{\text{in}}=400$ К значительно выше, т. е. $W=36.4$ кВт и $P_{\text{aver}} = 7.3$ бар. Таким образом, для увеличения мощности двигателя НСЦИ другие методы необходимо использовать, в том числе, менее разбавленную смесь.

Преимущество же использования коронного высокочастотного импульсного разряда заключается в возможности изменить протекание процесса окисления, «подтолкнуть» немного смесь в нужном месте. В расчетах четко просматривается селективность действия разряда с точки зрения момента воздействия. Поскольку есть связь между вложенной энергией и временем задержки воспламенения, оптимальным временем инициации разряда является время непосредственно перед началом разложения основного органического гидропероксида (в случае смеси пропан-воздух это $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$) на стадии LTHR. Снижение концентрации $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$ соответствует началу стадии LTHR. В исследуемых условиях это происходит при угле поворота коленчатого вала $\alpha=325$ CAD. Повышение температуры на стадии LTHR ускоряет начало стадии ITHR, что в конечном итоге приводит к воспламенению смеси, которая не воспламенялась без активации разрядом. В этой активации участвуют два химических кинетических механизма: низкотемпературный механизм с образованием и разложением $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$ и CH_3OOH и высокотемпературный механизм с образованием и разложением H_2O_2 , что совместно приводит к росту температуры. При инициации разряда непосредственно перед стадией ITHR (в условиях этой работы, когда угол поворота коленчатого вала $\alpha=355$ CAD), задействован только механизм высокотемпературного окисления. В результате при одной и той же энергии, вложенной в цилиндр двигателя, время задержки воспламенения будет больше при $\alpha=355$ CAD. Оптимальность

включения разряда при $\alpha=325$ CAD заключается еще и в том, что разряд легче зажечь при более низких давлениях [3,183,405,407], и объем, который занимают стримеры, будет больше.

Поскольку разные смеси, проявляющие многостадийное воспламенение, в принципе имеют это свойство в разных диапазонах температур, а, значит, и разные начальные моменты стадий LTHR и ITHR, то выбор момента воздействия разряда, как в эксперименте, так и в последующих расчетах, лучше проводить после моделирования процесса авто-воспламенения в двигателе HCCI для конкретной смеси.

Авторы работы [167] полагали, что нет необходимости знать детальную историю конверсии каждого вещества в двигателе HCCI, чтобы предсказать момент воспламенения, и только некоторые ключевые компоненты надо рассматривать. Этот вывод они сделали на основе CFD 3D моделирования, рассматривая режим авто-воспламенения и горения топлива, и анализируя результаты разных авторов. В нашей работе исследуется воздействие внешнего источника в виде неравновесного электрического разряда, и без знания поведения промежуточных продуктов окисления, таких как пероксиды, сложно определить оптимальный момент воздействия разряда. Ведь разряд создает компоненты (атомы O, H, радикалы), которые можно назвать активаторами воспламенения. Вообще говоря, разряд делает топливно-воздушную смесь химически более реактивной, создавая, своего рода, стратификацию среды, где присутствуют области с большей химической реактивностью. Это похоже на результаты моделирования [175], где вблизи ВМТ инжестировалось чистое топливо, тем самым менялась реактивность среды по ϕ , воспламенение начиналось в более богатой области и продолжалось в более бедной, и таким образом управляли воспламенением. Однако добавка чистого топлива может привести к образованию сажи. Авторы [169,175] подчеркивают, что точность предсказания области LTHR очень важна, поскольку это влияет на всю последующую химию, приводящую к горячему воспламенению. Также они отмечают, что более высокая скорость изменения температуры ($dT/dCAD$), предшествующая горячему воспламенению, уменьшает влияние флуктуаций в температуре смеси, и как следствие, стабилизирует момент воспламенения. Наша работа [215] как раз и предлагает способ решения этих проблем.

7.3.2 Чувствительность процесса воспламенения, инициированного разрядом, к составу и начальной температуре подогрева смеси

Рисунки 7.11-7.12 представляют результаты моделирования, которые характеризуют чувствительность процесса воспламенения, инициированного разрядом, к наличию химически активных частиц, температуре подогрева газа во входном тракте и к коэффициенту избытка топлива ϕ . На рисунке 7.11 для режима $\alpha=325$ CAD и $\phi=0.5$ также представлен результат равновесного воздействия разряда, когда предполагается, что вся энергия Q_{dis} идет в нагрев газа, а

не на наработку химически активных частиц и нагрев ΔT_{th} , т.е. смесь нагревается на величину ΔT_{th} (см. таблицу 7.2). Разница в угле воспламенения между неравновесным воздействием разряда и равновесным воздействием составляет 8-10 CAD при $\phi=0.5$, $T_{in}=380$ К, что явно показывает определяющую роль химически активных частиц, наработанных разрядом, и роль стадии LTNR в управлении воспламенением. Воспламенение, инициированное разрядом при $T_{in}=370$ К, происходит только при достаточно больших $Q_{dis} \geq 0.05$ эВ/молекула, а при $T_{in}=360$ К - только при $Q_{dis} \geq 0.11$ эВ/молекула. Энергия разряда Q^* , вложенная в цилиндр, также показан на рисунке 7.11.

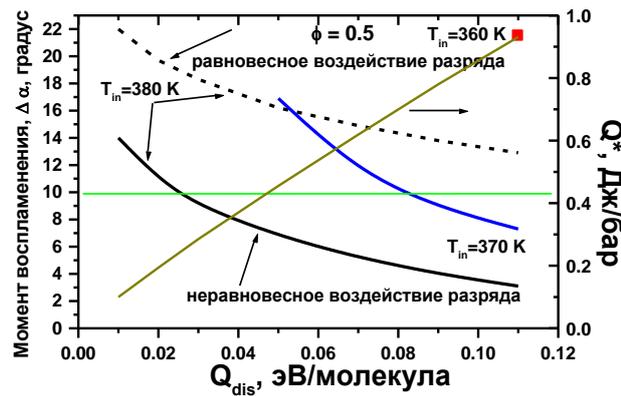


Рисунок 7.11 Время задержки воспламенения $\Delta\alpha$ после ВМТ для разных температур на впуске T_{in} в зависимости от удельной вложенной энергии в инжектированную топливно-воздушную массу, обработанную разрядом. Энерговклад в цилиндр Q^* также показан.

Область для оптимального значения времени воспламенения лежит ниже линии $\Delta\alpha=10^\circ$.

Режим инициирования разряда при $\alpha=325$ CAD

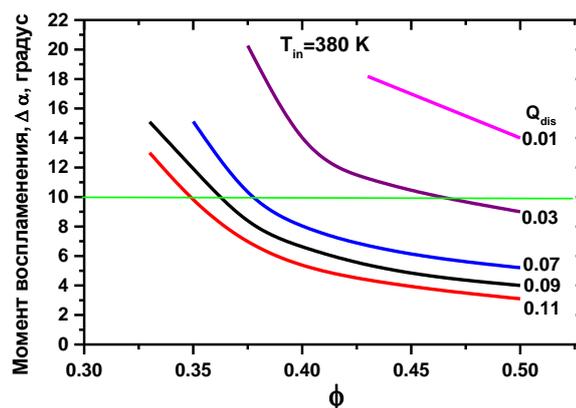


Рисунок 7.12 Время задержки воспламенения $\Delta\alpha$ после ВМТ для различной удельной энергии Q_{dis} в инжектированную топливно-воздушную массу, обработанную разрядом в единицах эВ/ молекула, в зависимости от коэффициента избытка топлива ϕ .

Область для оптимального значения времени воспламенения лежит ниже линии $\Delta\alpha=10^\circ$.

Режим инициирования разряда при $\alpha=325$ CAD.

Зависимость коэффициента избытка топлива ϕ для различных удельных энергий вложенных в инжектированную топливно-воздушную массу, обработанную разрядом, представлена на рисунке 7.13 при фиксированной температуре впуска $T_{in}=380$ К. Согласно моделированию в рассмотренных условиях, всегда возможно воспламенить смесь в цилиндре двигателя в выбранном диапазоне ϕ за счет увеличения удельной вложенной энергии разряда. Сравнивая результаты, представленные на рисунках 7.11 и 7.12, можно видеть, что плазменно-стимулированное воспламенение менее чувствительно к степени разбавления смеси (ϕ), чем к температуре подогрева смеси на впуске и к присутствию химически активных частиц, образующихся в разряде.

7.4 Анализ промежуточных и конечных продуктов горения и окисления

Помимо исследования возможностей управления воспламенением с помощью импульсного неравновесного электрического разряда наносекундной длительности типа высокочастотной короны, целью данной работы было определение состава продуктов сгорания в зависимости от удельной вложенной энергии, а также выявление основных химических реакций, которые определяют состав продуктов сгорания.

Были рассмотрены два основных вопроса: влияние разряда на состав и концентрацию несгоревших углеводородов в выхлопе двигателя HCCI, и влияние нетермических оксидов азота, образованных разрядом, на суммарную концентрацию оксидов в выхлопе. Последний вопрос очень важен, т.к. если энергия, введенная в систему от разряда, большая, то это приводит к повышению температуры и инициации новых дополнительных кинетических реакций с возбужденными частицами в плазме разряда с образованием NO_x (нетермических оксидов азота). Поэтому необходимо, как можно меньше вводить энергии за счет разряда и давать смеси возможность самовоспламениться от сжатия. Еще раз надо подчеркнуть, что в нашей работе выбор типа разряда является ключевым моментом. Этот тип разряда позволяет регулировать удельную вложенную энергию и длительность воздействия разряда в зависимости от плотности смеси и, следовательно, контролировать температуру и концентрации химически активных частиц, возникающих в результате диссоциации электронным ударом в сильном электрическом поле.

Ниже приводятся результаты вычислений для смесей:

1. $1.8\%C_3H_8+0.2\%n-C_4H_{10}+20.58\%O_2+77.42\%N_2$ - $\phi=0.5$,
2. $1.207\%C_3H_8+0.134\%n-C_4H_{10}+20.718\%O_2+77.941\%N_2$ - $\phi=0.33$.

7.4.1 Влияние удельного энерговклада на концентрацию CO, несгоревших углеводородов и NO_x

На рисунке 7.13 приведены основные продукты сгорания для смесей с различными коэффициентами избытка топлива в зависимости от удельной вложенной энергии в инжектируемую через специальный порт массу газа для режима $\alpha=325$ CAD. Для смеси с $\phi=0.5$ разряд, даже с небольшим значением Q_{dis} , резко уменьшает концентрацию CO с 16400 ppm до ~10 ppm, образуя конечный продукт окисления CO₂, поскольку происходит воспламенение и температура повышается до $T_{max} \sim 1900$ К. Тогда как для смеси с $\phi=0.33$, разряд способствует только превращению оставшихся углеводородов в синтез-газ, то есть CO и H₂. Только для больших значений $Q_{dis} \geq 0.09$ эВ/молекула происходит воспламенение и более полное окисление до CO₂.

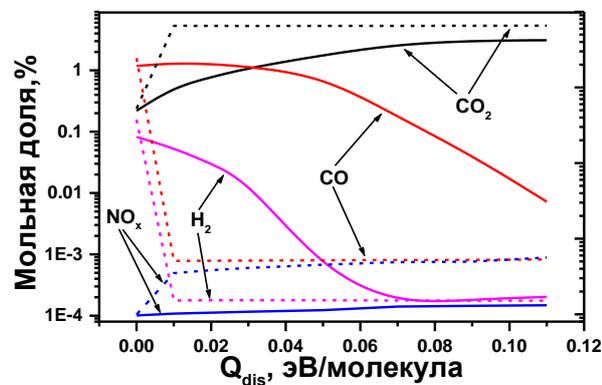


Рисунок 7.13 Концентрации продуктов сгорания в зависимости от удельной вложенной энергии в инжектируемую топливно-воздушную массу, обрабатываемую разрядом. Сплошная линия - для смеси с $\phi = 0.33$, пунктирная линия - для $\phi = 0.5$. $T_{in}=380$ К. $\alpha_{dis}=325$ CAD

Причиной высокой концентрации CO в смеси является высокая концентрация несгоревших углеводородов (неполное сгорание), как показано на рисунке 7.14а. На рисунках 7.14а,б приведены общая концентрация УНС, а также отдельные химические соединения и группы углеводородов. Для $\phi=0.33$ общая концентрация УНС остается высокой, вплоть до $Q_{dis}=0.09$ эВ/молекула. Такое поведение обусловлено низкой максимальной температурой в камере сгорания $T_{max}=1350-1500$ К, несмотря на высокую концентрацию атомов кислорода, которые образуются в результате обработки разрядом впрыскиваемой массы в цилиндр двигателя и инициируют реакции на стадиях LTNR и ITNR.

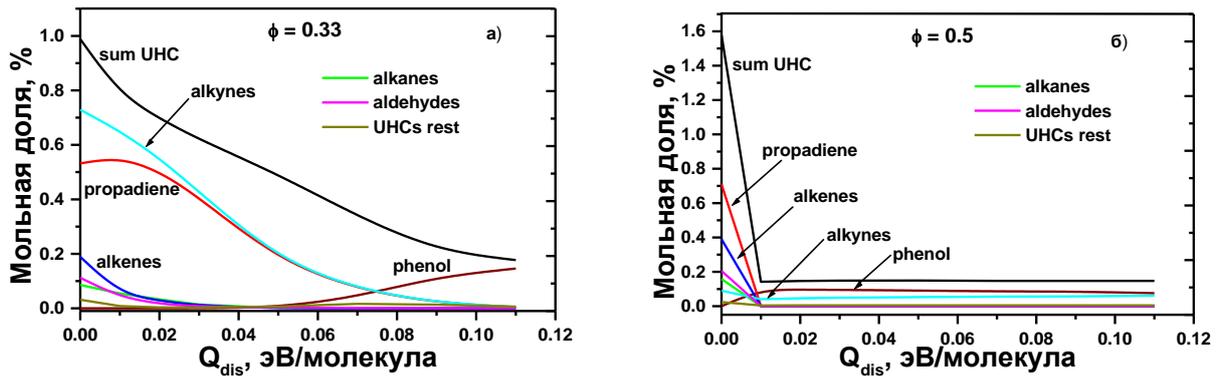


Рисунок 7.14 Концентрации продуктов сгорания в зависимости от удельной вложенной энергии в инжектируемую топливно-воздушную массу, обрабатываемую разрядом для смесей с $\phi=0.33$ и $\phi=0.5$. $T_{in}=380$ К. $\alpha_{dis}=325$ CAD

Несмотря на воспламенение, в обеих смесях даже при относительно больших значениях Q_{dis} остается много УНС и их концентрация достигает 0.15-0.18% вместо 1% или 1.6% в максимуме (см. рисунок 7.14). Основным конечным продуктом окисления в случае воспламенения пропано-воздушной смеси, независимо от эквивалентного соотношения, будет фенол. Для уточнения кинетики образования конечных продуктов окисления углеводородов с разрядом и без разряда проведен специальный анализ, который основан на построении ведущих диаграмм реакций для различных компонентов в выбранном интервале времени (см. раздел 3.1), в рассматриваемой задаче – для различных углов вращения коленвала, определяющих состав смеси, T и P .

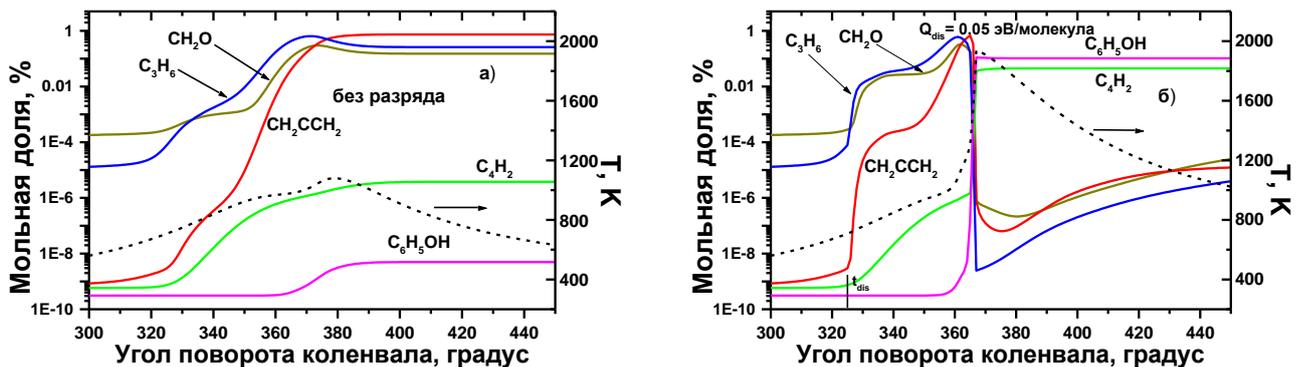


Рисунок 7.15 Температура и эволюция разных углеводородов в зависимости от угла поворота коленчатого вала: а) - без разряда (режим пропуска воспламенения) и б) - с разрядом при $Q_{dis}=0.05$ эВ/молекула, $\alpha_{dis}=325$ CAD. $\phi=0.5$. $T_{in}=380$ К

На рисунках 7.15а,б показана температура и динамика концентраций различных углеводородов в зависимости от угла поворота коленчатого вала без разряда и с разрядом при $Q_{dis}=0.05$ эВ/молекула в рабочем цикле двигателя. Можно видеть, что без разряда (режим пропуска

воспламенения) продукты конверсии пропана перед ВМТ не сгорают и остаются в выхлопе двигателя. Стимуляция самовоспламенения с помощью разряда приводит к сгоранию промежуточных продуктов и образованию фенола и диацетилена (алкина C_4H_2). Причина такого поведения заключается в следующем. Когда атомы O, образовавшиеся при воздействии разряда, вводятся в смесь в цилиндр до ВМТ, происходит следующая цепочка реакций (для упрощения понимания приведены основные реакции):

- 1) $O + C_3H_8 \rightarrow OH + n-C_3H_7$ (iso- C_3H_7)
 $OH + C_3H_8 \rightarrow H_2O + n-C_3H_7$ (iso- C_3H_7)
- 2) $O_2 + C_3H_7 \rightarrow HO_2 + C_3H_6$
- 3) $OH + C_3H_6 \rightarrow H_2O + C_3H_5$ (CH_2CHCH_2 , CH_2CCH_3 , CH_3CHCH)
 $HO_2 + C_3H_6 \rightarrow H_2O_2 + CH_2CHCH_2$
- 4) $O_2 + CH_2CHCH_2 \rightarrow HO_2 + CH_2CCH_2$ (propadiene)
 $CH_2CHCH_2 \rightarrow H + CH_2CCH_2$
- 5) $O + CH_2CCH_2 \rightarrow H + CH_2CHCO$
 $CH_2CCH_2 \rightarrow CH_2 + C_2H_2$
- 6) $CH_2CCH_2 \leftrightarrow CH_3CCH$
 $CH_2CCH_2 \leftrightarrow cycl-C_3H_4$

Когда смесь воспламеняется, образуются атомы O, что приводит к окислению пропADIЕНА (propadiene) на стадии 5). Без разряда (рисунок 7.15а) роль этой реакции и разложение CH_2CCH_2 незначительны. На последнем этапе 6) баланс концентрации пропADIЕНА после ВМТ поддерживается в реакциях изомеризации. Если воспламенение отсутствует, концентрация C_3H_6 остается высокой до конца рабочего цикла двигателя, образуя CH_2CHCH_2 в реакции 3) с HO_2 и, как следствие, пропADIЕН.

На более поздних стадиях окисления углеводородов образуется бензол, что приводит к образованию фенола и диацетилена (C_4H_2 является основным компонентом в составе алкинов) с повышением температуры в следующих цепочках реакций:

- 1) $O + C_6H_6 \rightarrow OH + C_6H_5$
 $O + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5OH$
 $OH + C_6H_6 \rightarrow H + C_6H_5OH$
- 2) $C_6H_5 \rightarrow C_2H_3 + C_4H_2$
 $C_4H_3 \rightarrow H + C_4H_2$

Вообще говоря, концентрация C_4H_2 должна падать из-за реакций с атомами O, H и радикалом OH, образуя разные продукты [279]. Однако, реакции с O, H, OH в двигателе НССI происходят при более низких температурах, где концентрации O, H, OH на 2-4 порядка ниже их максимального значения во время воспламенения. Продукты окисления C_4H_2 в настоящее время

полностью неизвестны. Разложение фенола в условиях работы двигателя практически не происходит, т.к. для окисления необходимы температура ниже 1000 К и радикалы О и ОН.

7.4.2 Влияние NO, образующегося в разряде, на концентрацию NO_x в выхлопе двигателя

Результаты приведенных ниже расчетов показывают, при каких условиях образование оксидов азота в разряде не приведет к значительному увеличению содержания NO_x в отработавших газах двигателя НСЦИ, несмотря на высокую концентрацию NO в массе газа, обрабатываемой разрядом.

Влияние разряда на содержание CO и NO_x в выхлопных газах двигателя НСЦИ без учета образования NO в разряде можно оценить из рисунка 7.16 для режима инициирования разряда при $\alpha=325$ CAD. Концентрация NO_x в рассматриваемом диапазоне $\phi=0.33-0.5$ не превышает 10 ppm и минимальна для очень бедной смеси с $\phi=0.33$ (~1 ppm). Этот результат объясняется низкими максимальными температурами $T_{\max}=1355-1508$ К. Чем позже относительно ВМТ происходит воспламенение, тем ниже T_{\max} , и, как следствие, ниже [NO_x].

Как видно на рисунка 7.16 для $\phi=0.5$, в режиме пропуска воспламенения концентрация CO достигает 16400 ppm. Для CO критически важно, произошло ли воспламенение. Если при инициировании с помощью плазмы зажигание не произошло ($Q_{\text{dis}}=0.01-0.03$ эВ/молекула, $T_{\text{in}}=370$ К), концентрация CO увеличивается в 50 раз по сравнению с режимом невоспламенения без разряда ($Q_{\text{dis}}=0$). Это связано с низкими значениями $T_{\max}\sim 950-1150$ К, при которых CO образуется как промежуточный продукт окисления на стадии LTHR. В данном случае стадия НTHR не достигается. Разряд не иницирует воспламенение; напротив, он способствует резкому увеличению концентрации CO. Однако результат для режима с $\phi=0.5$, $T_{\text{in}}=380$ К отличается от предыдущего. Так как для всех значений Q_{dis} произошло воспламенение, то [CO]=13 ppm. При высоких температурах $T_{\max}\sim 1900$ К происходит полное окисление CO до CO₂ на стадии НTHR и [CO₂] $\sim 5.4\%$. Такой же вывод можно сделать и в отношении промежуточных продуктов окисления углеводородов, сгорающих при высокой температуре. Это можно увидеть на примере несгоревших углеводородов на рисунке 7.14б: как только происходит воспламенение, доля УНС падает на порядок. Для условий $\phi=0.33$, $T_{\text{in}}=390$ К (рисунок 7.16), концентрация CO уменьшается по мере увеличения удельного энерговклада, т.к. температура T_{\max} увеличивается за счет инициирования реакций на стадиях LTHR и НTHR; при $T_{\max}\sim 1600$ К, [CO]=13 ppm и [CO₂] $\sim 3.1\%$.

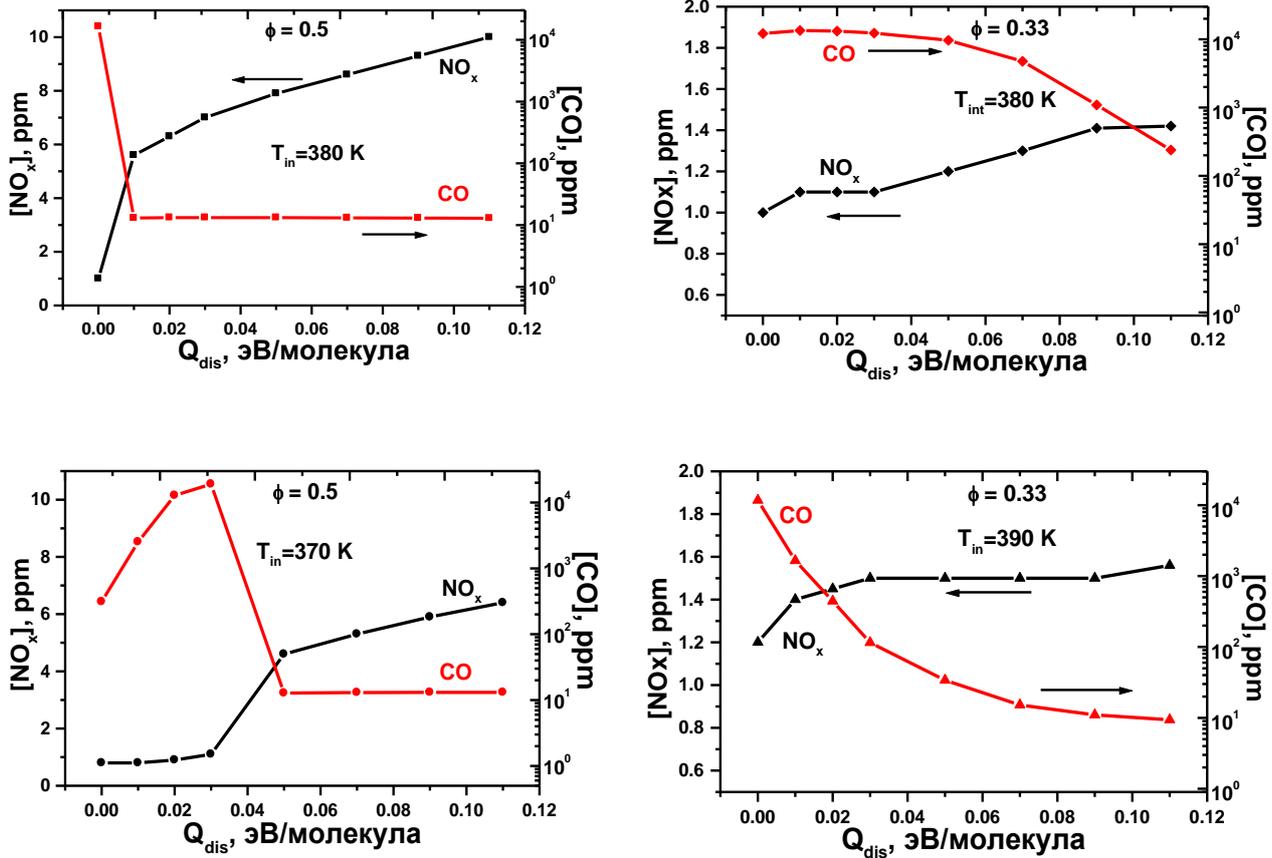


Рисунок 7.16 Вычисленные зависимости концентраций NO_x и CO от удельной вложенной энергии в инжектируемую топливно–воздушную массу, обрабатываемую разрядом, для $\phi=0.5$ и $\phi=0.33$. Режим иницирования разряда при $\alpha=325$ CAD.

Для оценки того, насколько изменится результат, если учесть наработку NO в разряде, были проведены дополнительные расчеты. Чтобы получить концентрацию NO в разряде, были использованы результаты моделирования из работы [213], где энергетическая эффективность NO , G -фактор (G_{NO}) в воздухе в зависимости от удельного энерговклада, дана для $P=1$ бар и $E/n=100$ Td. Поскольку при моделировании используется бедная топливная смесь ($\phi=0.5$ и 0.33), то к нашим расчетам результаты работы [213] могут быть применены. Следует отметить, для того, чтобы определить G_{NO} , в [213] были учтены процессы образования химически активных частиц электронным ударом, образование NO при взаимодействии молекул кислорода с возбужденными атомами азота $N(^2D)$, и атомов O с электронно-возбужденными молекулами азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$ и $N_2(a^1\Sigma_u^-)$. В диапазоне $Q_{dis}=0.01-0.11$ эВ/молекула G_{NO} изменяется от 0.16 до 1, что дает значения $[NO]=16-1100$ ppm. На рисунке 7.17 показано сравнение расчетных концентраций NO_x в выхлопных газах двигателя HCCI с учетом образования NO во время разряда при обработке инжектируемой массы смеси и без учета (только термическое NO) в зависимости от энерговклада.

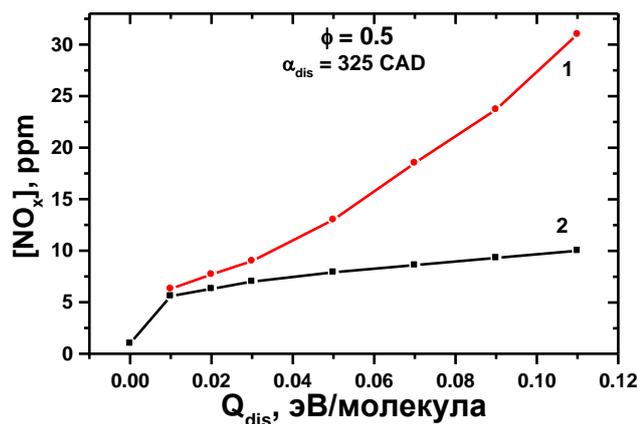


Рисунок 7.17 Зависимость $[\text{NO}_x]$ от удельной вложенной энергии в массу газа, обработанную разрядом. $\phi=0.5$, $\alpha=325$ CAD. «1» учитывается образование NO разрядом, «2» - без образования NO разрядом (только термическое NO при горении). $T_{in}=380$ K

Из рисунка 7.17 видно, что, несмотря на большую величину $[\text{NO}]=1100$ ppm, образующуюся при воздействии разрядом при $Q_{dis}=0.11$ эВ/молекула, концентрация NO_x в выхлопных газах составляет всего 31 ppm, что в три раза больше, чем в случае только термического NO. Этот результат объясняется несколькими факторами: химической кинетикой в постразрядной стадии, коротким временем обработки разрядом инжектируемой массы смеси, и усреднением концентрации по объему камеры сгорания. Рисунок 7.18 показывает динамику изменения концентраций NO, NO₂ и некоторых других компонентов в зависимости от угла поворота коленвала.

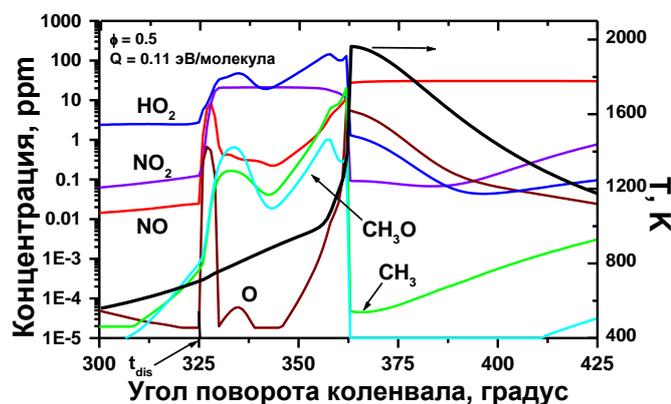
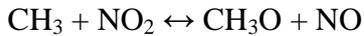
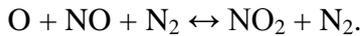
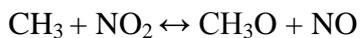
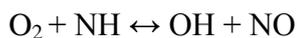
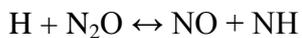
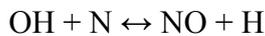
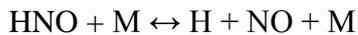
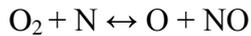
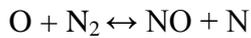


Рисунок 7.18 Эволюция температуры и концентрации компонентов в зависимости от угла поворота коленвала. $\alpha_{dis}=325$ CAD. Результаты приведены с учетом наработки NO разрядом. $T_{in}=380$ K

Во время обработки разрядом в течение 555 мкс (5 CAD) при $T \sim 740$ К, наработанное в разряде NO сразу же переходит в NO₂ в следующих реакциях:



Это хорошо видно на рисунке 7.18. Во время разрядного воздействия NO увеличивается, переходя в NO₂, после отключения разряда NO уменьшается. Значение [NO₂] достигает 21 ppm, затем концентрация NO₂ практически не меняется. По мере того как температура увеличивается в результате сжатия и выделения тепла в химических реакциях, концентрации CH₃ и OH увеличиваются, и NO₂ превращается обратно в NO. Как только температура достигает максимума, важную роль начинает играть расширенный механизм образования NO Зельдовича, и следующий набор реакций будет определять конверсию оксидов азота:



Таким образом, при $\alpha_{\text{dis}}=325$ CAD и $Q_{\text{dis}}=0.11$ эВ/молекула образуется термическое [NO]_{th} с концентрацией 10 ppm, а общее [NO]_s=31 ppm. Когда газ расширяется при движении поршня вниз, NO медленно переходит в NO₂, но их сумма остается почти неизменной. Для меньших значений Q_{dis} величина [NO]_s будет меньше, т.к. будет меньше G_{NO} .

Если изменить момент времени (угол поворота колевала) инициации разряда, то значение NO_x также изменится. Были проведены расчеты для режимов инициации разряда при $\alpha=310$ CAD и $\alpha=355$ CAD, $Q_{\text{dis}}=0.11$ эВ/молекула. Сравнение эволюции NO_x для трех режимов с учетом образования NO в разряде показано на рисунке 7.19. При инициации разряда для режима $\alpha=310$ CAD, в выхлопе двигателя суммарное [NO_x]_s=18.3 ppm, тогда как [NO_x]_{th}=7.5 ppm. Для режима инициации разряда при $\alpha=355$ CAD в выхлопе будет [NO_x]_s=53 ppm, тогда как [NO_x]_{th}=9 ppm. Чем ближе к ВМТ иницирование разряда, тем больше общее количество NO_x в выхлопе. Этот

результат связан с ростом температуры и уменьшением объема камеры сгорания (меньше объем, по которому усредняются концентрации после инжекции) в результате сжатия смеси поршнем. Термическое NO зависит только от температуры в момент воспламенения. Результаты расчета концентрации NO_x для трех углов инициации разряда приведены в таблице 7.4.

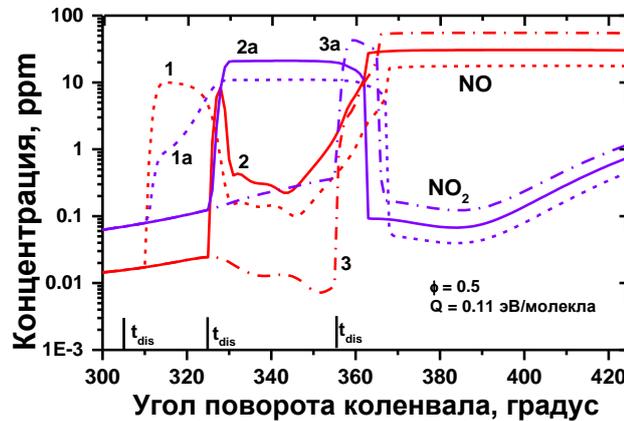


Рисунок 7.19 Эволюция NO и NO_2 для различных режимов инициирования разряда в зависимости от угла поворота коленвала с учетом образования NO разрядом.

Цифры '1', '2', '3' - обозначения для NO , '1a', '2a', '3a' - для NO_2 , $T_{in}=380$ К.

Таблица 7.4 Концентрации NO_x для разных углов инициации разряда: $[\text{NO}_x]_{th}$ - термическое NO , $[\text{NO}_x]_{dis}$ - образованные разрядом NO , $[\text{NO}_x]_s$ – суммарное значение NO_x .

$\alpha_{dis} = 310$ CAD	$\alpha_{dis} = 325$ CAD	$\alpha_{dis} = 355$ CAD
$[\text{NO}]_{x th} = 7.5$ ppm	$[\text{NO}]_{x th} = 10$ ppm	$[\text{NO}]_{x th} = 10$ ppm
$[\text{NO}]_{x dis} \sim 11$ ppm	$[\text{NO}]_{x dis} \sim 21$ ppm	$[\text{NO}]_{x dis} \sim 43$ ppm
$[\text{NO}]_{x s} = 18.3$ ppm	$[\text{NO}]_{x s} = 31$ ppm	$[\text{NO}]_{x s} = 53$ ppm

Следует отметить, что учет образования NO в момент обработки разрядом впрыскиваемой смеси не влияет на максимальную температуру, время задержки воспламенения и энергетические характеристики (см. раздел 7.3 и [215]). Однако, с точки зрения содержания NO в выхлопе двигателя, предпочтительно инициировать разряд задолго до ВМТ, но с учетом положения стадий LTNR и ITNR, а также при небольшом значении удельного энерговклада Q_{dis} . Учет NO , наработанного разрядом, становится важным при большой вложенной энергии. Тем не менее, это значение значительно меньше, чем при сгорании стехиометрической смеси при $T_{in} = 400$ К, где в выхлопе $[\text{NO}_x] = 2650$ ppm (без инициации разрядом). Инициирование разряда в положении поршня с более низкими температурами (при углах меньше 310 CAD) приведет к увеличению

энергозатрат, необходимых для воспламенения (см. рисунок 7.10, также [215]), и, как следствие, к образованию большего количества атомов O, а, следовательно, и к увеличению NO.

7.5 Выводы по Главе 7

Было проведено параметрическое исследование влияния неравновесного электрического разряда на воспламенение в компрессионном двигателе с гомогенной смесью. Предложен новый способ организации горения в цилиндре двигателя HCCI с помощью селективного воздействия электрического разряда типа высокочастотной короны [3,4,407]. Разряд, который включается при определенном угле поворота коленвала на стадии сжатия, воздействует на смесь в течение короткого времени (несколько градусов поворота коленвала). Были выбраны три режима инициирования разряда. Момент воздействия определяется началом стадий низкотемпературного выделения тепла (LTHR, low temperature heat release, $T=650-800$ К, T зависит от давления смеси) или выделения тепла при промежуточных температурах (ITHR, intermediate temperature heat release, $T=800-1100$ К). Разряд непосредственно смесь не воспламеняет, а лишь «подталкивает» начало этих стадий и способствует более быстрому их протеканию, в большей степени благодаря диссоциации молекул топлива и окислителя, а не нагреву области воздействия, который не превышает 240 К и зависит от удельного энерговклада в канал стримера. В результате инициации разрядом смесь, изначально не воспламеняемая, воспламеняется от сжатия. Также удается ликвидировать пропуски пламени в рабочем цикле, стабилизировать воспламенение в определенном диапазоне углов за ВМТ (верхнее положение поршня).

Показано, что время задержки воспламенения за ВМТ зависит от удельного энерговклада в массу топливной смеси, обработанной разрядом, и момента включения разряда. Выявлен кинетический механизм селективного воздействия разряда. Было установлено, что оптимальным временем инициации разряда является время непосредственно перед началом разложения основного органического гидропероксида (в случае смеси пропан-воздух, это C_3H_7OOH) на стадии LTHR. Воздействие разряда приводит к более высокой скорости тепловыделения и, таким образом, начавшееся горение не гаснет во время такта расширения. Расчеты проведены для коэффициента избытка топлива $\phi=0.33-0.5$ и температуры подогрева газа на входе в цилиндр $T_{in}=360-400$ К для пропано-воздушной смеси.

При моделировании было обнаружено, что воспламенение с помощью плазмы менее чувствительно к степени обеднения смеси, чем к температуре на впуске, и к присутствию химически активных частиц, образующихся в разряде. При той же температуре на впуске $T_{in}=380$ К и $\phi=0.5$ учет наработки химически активных частиц дает значительное уменьшение времени задержки воспламенения по сравнению с равновесным нагревом инжестируемой массы за счет

разряда (разница достигает 10 градусов). Использование неравновесного наносекундного разряда особенно важно для тех условий, когда смесь не воспламеняется от сжатия (температура подогрева смеси низкая, или смесь бедная, или имеется нестабильная работа двигателя с пропусками воспламенения и др.).

Было показано, что при определенных значениях энерговклада, неравновесные электрические разряды типа высокочастотной короны способны снижать концентрацию СО и УНС (несгоревших углеводородов) в обедненных топливно-воздушных смесях в НССИ двигателе. Снижение зависит от состава смеси и условий в камере сгорания. Для рассмотренных значений $\phi=0.33-0.5$ концентрация УНС уменьшается в 5-10 раз. Основным конечным продуктом окисления углеводородов будет фенол. При воздействии разряда концентрация СО будет низкой (~10 ppm), если процесс сопровождается воспламенением, но если воспламенения не происходит, то СО значительно увеличивается, до 2%.

Инициирование воспламенения неравновесными разрядами приводит к увеличению содержания NO_x в выхлопных газах двигателя. Однако увеличение содержания NO_x по сравнению с термическим NO_x будет на несколько порядков ниже, чем NO , образующееся в разрядной зоне. Для этого необходимо инициировать разряд задолго до ВМТ с учетом расположения стадий LTHR и ITHR, а также с небольшой величиной удельного энерговклада Q_{dis} . Этот результат объясняется несколькими факторами: химической кинетикой на стадии разряда и после разряда, коротким временем воздействия разряда на массу впрыскиваемой смеси и усреднением концентраций по объему камеры сгорания.

Моделирование физико-химических процессов в цилиндре НССИ двигателя проведено с использованием собственного программного комплекса для моделирования процессов в химическом реакторе сжатия (см. раздел 3.2 Главы 3). Предложен оригинальный метод описания воздействия разряда в рамках нульмерной модели как потока массы газа с измененным составом за счет воздействия разряда: во время инжекции небольшой массы смеси через специальный порт эта масса обрабатывается разрядом в течение короткого времени (пол миллисекунды). Расчет нагрева массы смеси, обработанной разрядом, и концентраций химически активных частиц, наработанных в результате диссоциации (атомы О, Н, радикалы C_3H_7 , возбужденные молекулы азота), проведен аналогично тому, как описано в работе [176] и в Главе 6. Концентрации активных частиц были получены в приближении постоянного приведенного электрического поля $E/n=100$ Тд для удельной вложенной энергии 0.01–0.11 эВ/молекула.

Глава 8 ФОРМИРОВАНИЕ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В ПРОПАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ С НЕОДНОРОДНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКТИВНОСТЬЮ, ИНИЦИИРУЕМОЙ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ В КОМПРЕССИОННОМ ДВИГАТЕЛЕ

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы, в основном, в статьях [264, 408, 409].

Эта глава продолжает и развивает тему о влиянии наносекундного разряда на воспламенение в компрессионном двигателе (или двигатель НСЦИ), которой посвящены работы [176,215,404] и Главы 6 и 7. В ней рассматривается задача о воспламенении и формировании волны горения под воздействием коронного разряда мегагерцовой частоты [3,4,183,405] в условиях переменного давления за счет движения поршня в цилиндре реального двигателя. Задача ставится в одномерной осесимметричной постановке. При моделировании учитывается: нагрев разрядной области, образование первичных химически активных частиц в результате диссоциации и возбуждения молекул воздуха и топлива, детальная химическая кинетика с учетом многостадийности воспламенения, газодинамические возмущения в процессе горения. Целью было выявить, как на режим распространения волны горения влияет энерговыдел, доля объема, занятая стримерами в активированной зоне, и момент инициации разряда относительно ВМТ (угол поворота коленвала) на стадии сжатия. Также целью данной работы было выработать подход к созданию активированной разрядом области и определить роль промежуточных продуктов окисления на воспламенение. Расчеты проведены для бедной пропано-воздушной смеси $N_2:O_2:C_3H_8=0.7671:0.2043:0.0286$ (коэффициент избытка топлива $\phi=0.7$).

8.1 Основные положения и уравнения в модели распространения волны горения

Для исследования воспламенения и формирования волны горения с возможным последующим переходом в авто-воспламенение всего объема в пропано-воздушной смеси, иницированного импульсно-периодическим наносекундным разрядом, был выбран в качестве объекта компрессионный двигатель объемом 2.37 л, в котором в нульмерном приближении при такой же инициации изучались процессы воспламенения в работах [215,404]; результаты работ [215,404] также представлены в Главе 7. В Главе 3 в таблице 3.2.1 даны параметры компрессионного двигателя. Для данного исследования была выбрана бедная смесь с $\phi=0.7$, которая при начальной температуре подогрева смеси $T_{in}=380$ К и давлении $P_{in}=1.28$ бар при сжатии не воспламенялась. Степень сжатия $\epsilon=15$ и частота вращения коленвала $\nu=1500$ об/мин. На рисунке 8.1 показан первый рабочий цикл для этой смеси, и видно, что максимальная температура смеси при сжатии $T_c=944$ К, т.е. в этих условиях в двигателе смесь не воспламеняется. Расчеты

сделаны по программе на основе математической модели, которая приведена в [215] и разделе 3.2. В задаче о формировании волны горения расчеты проводятся для диапазона 300-400 CAD (Crank Angle Degrees) и на рисунке 8.1 он отмечен прямоугольником.

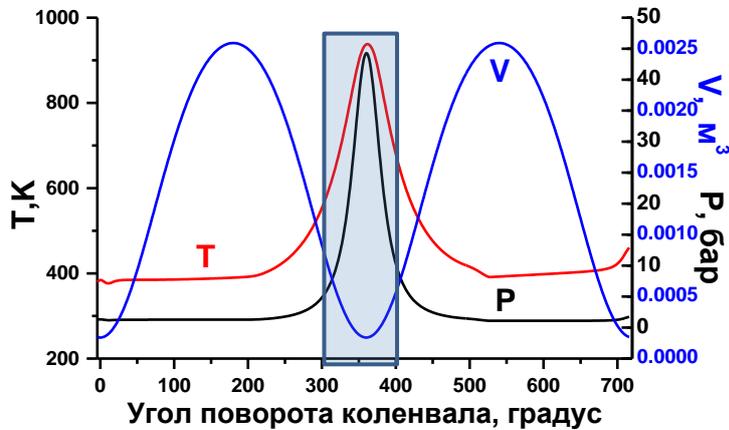


Рисунок 8.1 Динамика температуры, давления и объема в одном рабочем цикле в зависимости от угла поворота коленвала для смеси C_3H_8 -воздух. $\phi=0.7$, $T_{in}=380$ К.

Прямоугольником выделена область, в которой проводятся расчеты в данной работе [408]

Инициатором волны горения является коронный импульсный разряд с периодом следования импульсов 200 нс (частота – 5 МГц), часть энергии которого идет в тепло, а часть – на создание химически активных частиц. Физические свойства этого разряда описаны в работах [3, 183,184,185,407] и в Главе 1, раздел 1.7. Этот разряд уже используется в компактных устройствах в качестве нового воспламенителя в гибридных двигателях. Испытания подтверждают лучшее воспламенение и горение при использовании высокочастотных систем зажигания (EcoFlash), чем при использовании обычных свечей зажигания [3,4,407]. Этот разряд в камере сгорания создает активированную область в импульсном режиме за время $t_d=555$ мкс, что соответствует 5 градусам поворота коленвала. В соответствии с выводами нашей работы [215], в зависимости от момента инициации разряда относительно ВМТ при фиксированном времени действия разряда, воспламенение будет возникать на разных углах поворота коленвала перед или за ВМТ.

В данной работе были выбраны те же моменты инициации разряда, которые рассматривались в [215] и связаны с положением стадии LTHR (Low Temperature Heat Release) и стадии ITHR (Intermediate Temperature Heat Release) в рабочем цикле. Угол поворота коленвала, при котором иницировался разряд α_{dis} , давление и температура указаны в Таблице 8.1. Следует сказать, что моменты включения (угол поворота коленвала) разряда задолго до ВМТ близки к тем, которые указаны в работах [3,4,204] при инициации горения высокочастотной короной в цилиндре двигателя.

Таблица 8.1 Условия, при которых инициировался разряд

№	α_{dis} , CAD	T_0 , К	P_0 , бар
1	310	600	6.76
2	325	700	12.4
3	338	801	22.6
4	355	925	42.2

В данной работе процесс горения (формирование и распространение волны горения с/или без возникновения авто-воспламенения) моделируется с помощью уравнений Навье – Стокса [282]. Расчеты проводились в одномерной осесимметричной постановке по радиусу r с имитацией сжатия по оси цилиндра (см. рисунок 8.2). Система включает уравнения, отражающие законы сохранения массы, импульса и полной энергии для всей газовой смеси со специальными источниками в правой части уравнений, учитывающими изменение давления за счет сжатия. Также учитывается изменение массы каждого компонента за счет диффузии и химических превращений:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho U) &= S_{compr}, \\
 \frac{\partial \rho U}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r(\rho U^2 - \tau_{rr})) &= -\frac{\partial P}{\partial r} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r}, \\
 \frac{\partial \rho e^0}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r(\rho U(\rho e^0 + P) + q_r - U \tau_{rr})) &= \dot{Q}_{compr}, \\
 \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho_i U) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\Gamma_i r) &= \omega_i, \\
 q_r = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} + h_i \Gamma_i, \quad \tau_{rr} = \frac{2}{3} \eta \left(2 \frac{\partial U}{\partial r} - \frac{U}{r} \right), \quad \tau_{\theta\theta} = \frac{2}{3} \eta \left(2 \frac{U}{r} - \frac{\partial U}{\partial r} \right), \quad \Gamma_i = D_i \rho \frac{\partial Y_i}{\partial r}
 \end{aligned} \tag{8.1}$$

где ρ – плотность смеси, U – скорость потока, P – давление газа, T – температура, η – коэффициент молекулярной вязкости (зависит от температуры и состава смеси), e^0 – полная энергия на единицу массы, h_i – внутренняя энтальпия каждого компонента смеси, $Y_i = \rho_i/\rho$ – массовая доля i -того компонента, λ – теплопроводность, ρ_i и D_i – плотность и коэффициент диффузии i -того компонента, ω_i – скорость изменения концентрации i -го компонента в химических реакциях, q_r – тепловой поток, τ_{rr} и $\tau_{\theta\theta}$ – члены тензора вязких напряжений, величины S_{compr} и Q_{compr} связаны с изменением давления за счет сжатия. Соотношения между полной энергией, давлением и температурой даются следующими выражениями:

$$e^0 = e + \frac{U^2}{2}, \quad e = h - \frac{P}{\rho}, \quad h = \sum Y_i h_i, \quad h_i(T) = h_{i,f} + \int_{T_{ref}}^T C_{p,i}(T) dT, \tag{8.2}$$

где e – внутренняя энергия на единицу массы, h – полная энтальпия на единицу массы, $h_{i,f}$ – энтальпия образования i -того компонента при комнатной температуре, ($T_{ref} = 298.15$ К), и $C_{p,i}(T)$ – удельные теплоемкости при постоянном давлении. Для каждого компонента они могут быть

аппроксимированы кусочно-полиномиальными функциями температуры на основе табличных данных [284,275,279]. Значения энтальпий образования взяты из этих же источников. На основе температурных аппроксимаций интегралов столкновений вязкого и диффузионного типа оцениваются транспортные свойства многокомпонентной жидкости и коэффициенты диффузии [410-412]. Предполагается, что уравнение состояния идеального газа справедливо для каждого вещества, и закон Дальтона используется для определения давления газа. (P_i – парциальное давление, R_0 – универсальная газовая постоянная):

$$P = \sum P_i, P_i = \rho_i R_i T, R_i = \frac{R_0}{W_i}$$

Член, отвечающий за изменение состава газа в результате химических реакций ω_i , представляет собой скорость наработки i -го компонента и определяется как:

$$\omega_i = \sum_{r=1}^{N_r} [v_{i,r}'' - v_{i,r}'] \left(k_{fr} \prod_{l=1}^N c_l^{v_{l,r}'} - k_{br} \prod_{l=1}^N c_l^{v_{l,r}''} \right), c_i = \frac{\rho_i}{W_i}, k_{fr} = aT^b \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right),$$

Здесь c_i – мольная доля i -того компонента, W_i – его молекулярная масса, $v_{l,r}'$ и $v_{l,r}''$ – стехиометрические коэффициенты реагентов и продуктов r -й реакции, k_{fr} и k_{br} константы скоростей прямой и обратной реакций, a , b , и E_a – предэкспонента, степень при температуре и энергия активации, N_r – число реакций, и N – число компонентов. Для моделирования процессов воспламенения и горения в двигателе НСЦИ в желаемом диапазоне температур использована модель химической кинетики, состоящая из 103 компонентов и 710 реакций (прямые и обратные реакции), описанные в [176], большая часть которых приведена в Приложении А.

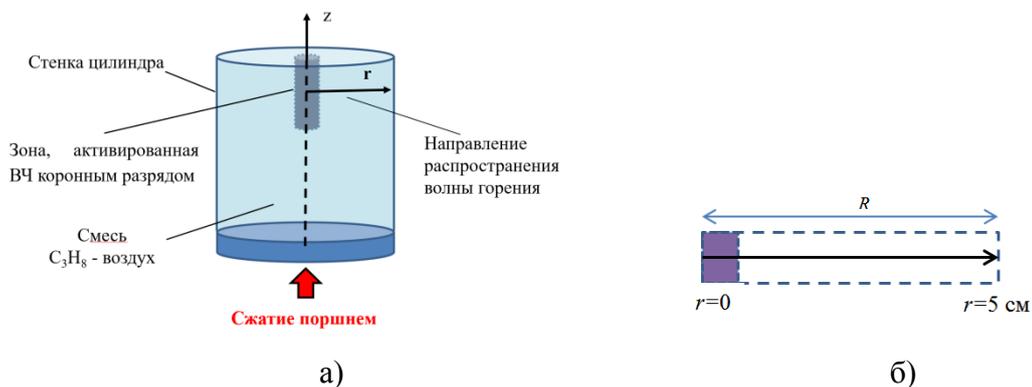


Рисунок 8.2. а) – схема камеры сгорания; б) – расчетная область

Чтобы при моделировании учесть изменение давления за счет сжатия, используются специальные члены в правых частях в уравнениях сохранения массы и энергии. Волна горения распространяется по радиусу цилиндра. Предполагается, что сжатие происходит медленно. Следовательно, медленные эффекты адиабатического сжатия могут быть учтены в качестве источника, зависящего от степени сжатия. Общая масса не меняется при сжатии, поэтому

$$S_{compr} = -\frac{\rho}{V} \frac{dV}{dt},$$

где $V=V(t)$ – объем, который меняется в результате сжатия. Точная функция $V(t)$, приведенная ниже, взята из расчетов рабочего цикла двигателя HCCI [215] по программе «Дизель» (см. раздел 3.2 Глава 3) для углов $\alpha=300-400$ CAD (см. рисунок 8.1.). Член в правой части уравнения для баланса энергии может быть получен с использованием определения энтальпии и термодинамического соотношения для адиабатического процесса (E - внутренняя энергия, H - энтальпия, S - энтропия):

$$H = E + PV, \quad dH = TdS + VdP = VdP,$$

$$P(t)=P_0\varepsilon^\gamma, \quad \varepsilon =V(t)/V_0, \quad \gamma=C_p/C_v,$$

и после простых алгебраических преобразований получается:

$$\dot{Q}_{compr} = \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{H - PV}{V} \right) = hS_{compr},$$

где h - удельная энтальпия, которая рассчитывается при моделировании согласно формуле (8.2). Величина γ зависит от состава смеси, который меняется в результате сжатия и расширения.

Расчетная область в сечении представляет собой прямоугольник с шириной, равной радиусу цилиндра $R=5$ см, в котором выполняется одномерное осесимметричное численное моделирование вдоль выделенного направления (см. рисунок 8.2б). Граничные условия устанавливаются следующим образом: на левой границе ($r=0$) имеется граничное условие симметрии (нулевые производные всех переменных), а на правой ($r=5$ см) отсутствует проскальзывание ($U=0$): некаталитическая ($\Gamma_i = 0$) адиабатическая стенка. Разряд занимает цилиндрическую область V_{az} вблизи оси симметрии. В этой области начальные концентрации активных радикалов и температура отличаются от не активированной части области моделирования.

8.2 Оценка температуры и концентраций химически активных частиц в зоне, активированной разрядом

8.2.1 Способ создания активированной зоны

Рассматривается цилиндр компрессионного двигателя объемом 2.37 л (параметры двигателя описаны в работе [215] и приведены в Главе 3), в котором создается активированная область с помощью высокочастотного коронного разряда в импульсном режиме за время $t_d=555$ мкс. Это время соответствует 5 градусам поворота коленвала при скорости вращения коленвала – 1500 оборотов/мин. Активированная область находится вблизи электрода у крышки цилиндра с объемом V_{az} (обычно несколько см^3 [3]), как показано на рисунке 8.2. Стримеры за время t_d смогут

обработать некоторый объем, $V_d < V_{az}$. Доля этого объема $\delta = V_d / V_{az}$, в принципе, зависит от разных величин, таких как давление, температура, удельный энерговклад, размер стримерного канала-филамента и др. За время t_d филаменты, благодаря диффузионному расплыванию каналов, в том числе и за счет турбулентного перемешивания, связанного с движением поршня и подачей топлива в камеру сгорания (оценки времени перемешивания даны в работе [215], в *Supplementary materials*), создадут некоторую, частично активированную область, степень однородности которой по составу и температуре зависит от разных параметров. Одной из важных особенностей высокочастотного коронного разряда системы EcoFlash является возможность создания примерно одинакового объема, занятого стримерами [3,407], с помощью резонансной подстройки электрической цепи к переменной плотности газа внутри цилиндра.

Общее количество импульсов в течение времени t_d при частоте повторения импульсов 5 МГц составляет $N_p = 2750$. В каждом импульсе создается несколько стримерных каналов с удельным энерговкладом Q_d^0 . Таким образом, полная доля активированного объема равна $\delta = F_0 \cdot N_p$, где F_0 - доля объема, занимаемая стримерными каналами за один импульс. Подход, который мы используем, основан на рассмотрении последовательного, (т.е. по одному и тому же пути), распространения стримеров, как это наблюдалось в экспериментах [183,185]. Это приводит к удлинению и уширению канала, что является особенностью этого разряда. Оценки показывают, чтобы достичь энергии Q_d , необходимой для воспламенения, необходимо пропустить несколько стримеров n_{st} (число стримеров) через один и тот же канал, тогда $Q_d = n_{st} Q_d^0$. Та же доля объема δ будет достигнута меньшим количеством обработок разрядом, т.е. $\delta = F \cdot N_{tr}$, где $N_{tr} = N_p / n_{st}$ - количество обработок пространства активированной зоны, $F = n_{st} \cdot F_0$ - доля объема, занятая стримерами в одной обработке.

В модели предполагается, что активированная зона равномерно заполнена стримерами, то есть все области будут обрабатываться одним числом стримеров n_{st} , которое устанавливается с целью получения Q_d , необходимого для воспламенения. В экспериментах расположение филаментов зависит от конструкции воспламенителя, режима работы разряда и конфигурации электрического поля в камере сгорания [3,4].

Доля объема, занимаемая стримерами в одном импульсе, F_0 , оценивается так же, как это сделано в работах [89,91], при этом учитывается пространственная неоднородность параметров смеси, связанная с наличием большого количества стримерных каналов в разрядной камере и многоимпульсным режимом работы разряда. Для нахождения F_0 вводятся следующие энергетические параметры разряда: полная энергия E^0 , вводимая в объем активированной зоны V_{az} , средняя удельная энергия Q_{az}^0 , введенная в смесь в активированной зоне, удельная энергия в

стримерные каналы Q_d^0 и общий объем всех стримерных каналов V_{st}^0 (все значения даны для одного импульса). Полная энергия E^0 определяется следующим выражением:

$$E^0 = Q_d^0 V_{st}^0 = Q_{az}^0 V_{az}. \quad (8.3)$$

Доля активированного объема, занятая стримерами, определяется как:

$$F_0 = V_{st}^0 / V_{az} = Q_{az}^0 / Q_d^0. \quad (8.4)$$

Q_d^0 и концентрации активных частиц вдоль стримера получены прямым моделированием динамики распространения стримера [68,69]. Следует отметить, что эти параметры довольно слабо зависят от условий распространения стримера. Общий объем стримерных каналов V_{st}^0 составляет лишь небольшую долю объема активированной зоны.

Общая длина стримерных каналов L_{st} во всей активированной зоне за импульс определяется выражением:

$$L_{st} = V_{st}^0 / \pi (r_{st}^0)^2 \quad (8.5)$$

где r_{st}^0 - начальный радиус стримерного канала. Обычно стримерные каналы создаются далеко друг от друга и $F_0 \sim 10^{-4} - 10^{-3}$. Средний объем, доступный для расширяющегося следа стримера до перекрытия с другим стримерным следом, можно оценить, построив вокруг стримерных каналов общей длины L_{st} цилиндр с объемом, равным объему активированной зоны $V_{az} = \pi R_{az}^2 L_{st}$. Используя уравнения (8.4) и (8.5), получим радиус активированной зоны:

$$R_{az} = r_{st}^0 / \sqrt{F_0}. \quad (8.6)$$

Когда радиус расширяющихся каналов равен R_{az} , среда в активированной зоне становится однородной. R_{az} - предельное значение для диффузионного расширения следа стримера длиной L_{st} с начальным радиусом r_{st}^0 (см. рисунок 3.1.2 в Главе 3).

Рассматриваются два варианта изменения параметров: первый вариант - это изменение полной энергии E_{tot} при фиксированных значениях R_{az} и доли объема δ (поскольку эти величины связаны друг с другом), однако удельный энергосклад Q_d^0 в стримерный канал - также переменный параметр; второй вариант - это изменение радиуса активированной зоны R_{az} и доли объема δ при фиксированных E_{tot} и Q_d^0 . Рисунок 8.3 демонстрирует связь между R_{az} и δ , где используется фотография высокочастотного коронного разряда EcoFlash из работы [413]. Чем больше радиус активированной зоны, тем дальше каналы отстоят друг от друга, и δ будет меньше.

Предполагая фиксированными значения δ и R_{az} , можно записать:

$$R_{az} = r_{st}^0 / \sqrt{F_0} = r_{st}^0 / \sqrt{F} = r_{st}^0 / \sqrt{(n_{st} F_0)}, \quad (8.7)$$

и полная энергия, вложенная в активированную область с учетом уравнения (8.3) и (8.7) будет:

$$E_{tot} = Q_d V_{st} = Q_{az} V_{az} = n_{st} \cdot Q_d^0 \cdot \pi \cdot n_{st} \cdot (r_{st}^0)^2 \cdot L_{st} = n_{st}^2 \cdot Q_{az}^0 \cdot \pi R_{az}^2 \cdot L_{st}. \quad (8.8)$$

Таким образом, мы учитываем тот факт, что с увеличением удельной энергии Q_d радиус стримера r_{st} увеличивается на $\sqrt{n_{st}}$, и его длина также увеличивается в некоторой степени, и, следовательно,

увеличивается общая длина стримеров. Общая длина стримеров не используется в дальнейших расчетах и не важна в одномерном расчете вдоль радиуса цилиндра двигателя.

Если суммарный подвод энергии E_{tot} остается неизменным (постоянным) и Q_d фиксирован, то радиус стримера также фиксируется в соответствии с уравнением (8.8). В этом случае изменение δ связано с изменением R_{az} и Q_{az} . С ростом Q_{az} значение R_{az} уменьшается, и наоборот.

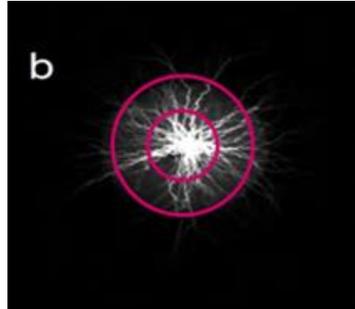
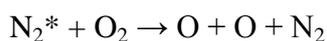
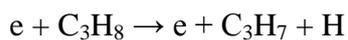
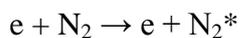
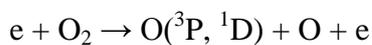


Рисунок 8.3 Демонстрация связи радиуса активированной зоны R_{az} и доли объема δ , занятой стримерными каналами. Чем больше радиус активированной зоны, тем дальше каналы отстоят друг от друга, и δ будет меньше. Фотография вида высокочастотной короны взята из работы [413]

8.2.2 Расчет начальных концентраций первичных активных частиц в канале одиночного стримера за один импульс

Для оценки концентрации химически активных частиц, образующихся при распространении стримера, динамика положительных стримеров в смеси $N_2:O_2:C_3H_8=0.7671:0.2043:0.0286$ моделировалась с использованием двумерной аксиально-симметричной жидкостной модели [68,69] Найдисом Г.В. при давлении газа 4 бар и температуре 600 К. Моделирование стримеров в конфигурации сфера-плоскость выполнено при ширине зазора 0.5 см и радиусе сферы 0.05 см для импульса напряжения с амплитудой 10 кВ и временем нарастания фронта 4 нс.

Кинетическая схема, описывающая образование первичных активных частиц на стадии распространения стримера, включала реакции:



В этой схеме N_2^* представляет собой совокупность всех возбужденных состояний молекулы N_2 с энергией возбуждения $E^* \geq 6.17$ эВ.

Результаты моделирования показывают, что концентрация образующихся атомов O в стримерном канале составляет около $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, оставаясь почти постоянной вдоль канала и почти

независимой от времени (за исключением небольшой области, прилегающей к аноду, где со временем происходит накопление атомов).

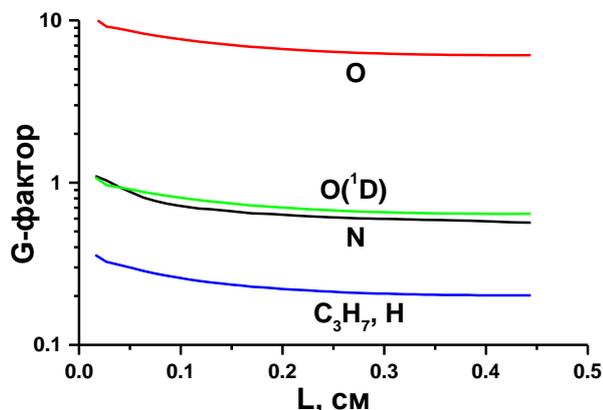


Рисунок 8.4 G -факторы образования различных веществ в зависимости от положения головки стримера [408]

На рисунке 8.4 представлены значения G -факторов (число частиц, образованных из молекул основного газа на 100 эВ вложенной энергии) образования атомов O, возбужденных атомов O (1D), атомов N и радикалов C_3H_7 , которые равны G -факторам образования атомов H, в зависимости от положения L головки стримера. Величина G -факторов уменьшается с ростом длины стримера, причем уменьшение является довольно медленным на длинах, превышающих 0.1 см.

Следует отметить, что изменение внешних условий, таких как давление газа, температура, приложенное напряжение и геометрия разрядного промежутка, не оказывает заметного влияния на G -факторы [68]. Это позволяет использовать тот же набор G -факторов для широкого диапазона внешних условий в качестве входных параметров для химического моделирования, описанного ниже. При фиксированной плотности газа концентрации образующихся активных частиц также практически не зависят от внешних условий, изменяясь почти как квадрат плотности газа [68].

Концентрация атомов O, нарабатываемых одним стримером, для других значений плотности газа может быть оценена как:

$$N_O = N_O^0 (N_m / N_m^0)^2, \quad (8.9)$$

где N_m - концентрация газа (которая может меняться в результате сжатия поршнем); индекс «0» относится к условию $T_0=600$ К, $P_0=4$ бар. Зная концентрацию атомов O, концентрации других радикалов оцениваются как:

$$N_i = N_O G_i / G_O. \quad (8.10)$$

При моделировании химической кинетики, описанной ниже, G -факторы взяты на длине стримера 0.05 см: G -фактор для атомов O (суммарно в основном и в возбужденном состояниях)

будет $G_O=8,9$, G -факторы для Н и C_3H_7 ($n-C_3H_7+iso-C_3H_7$) - $G_H=G_{C_3H_7}=0.3$. Для вышеуказанного давления и температуры молярная доля составляет $X_O=166$ ppm, $X_{H,C_3H_7}=6$ ppm, а удельная энергия, вводимая в одном импульсе, определяется как $Q_d^0=N_r/G_r \cdot 100(\text{эВ})=0.00186$ эВ/молекула = 0.0144 Дж/см³.

Рассмотрим инициацию разрядом при $T=700$ К и $P=12.36$ бар. При этих значениях плотность газа $N=1.28 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Эти значения температуры и давления соответствуют параметрам рабочего цикла компрессионного двигателя при угле поворота колевала 325 градусов, задолго до верхней мертвой точки (ВМТ - 360 градусов) [215] и Глава 7. Согласно формулам (8.9) и (8.10), $X_O=438$ ppm, $X_{H,C_3H_7}=15$ ppm, энерговклад за один импульс в один стример $Q_d=0.005$ эВ/молекула= 0.1 Дж/см³. Если $Q_d=0.005$ эВ/молекула, $\gamma=1.32$ (из расчетов воспламенения в камере сгорания в двигателе НССИ), то $\Delta T_{th}=14^\circ$ и $\Delta T_h = 11^\circ$ (см. ниже).

8.2.3 Расчет концентраций первичных активных частиц и нагрева газа в стримерном канале в многоимпульсном режиме

Нагрев газа в стримерном канале за один импульс рассчитывался так же, как это сделано в работе [176,215] и Главах 6 и 7:

$$\Delta T_h = ((Q_d - Q_{ac}) \cdot (\gamma - 1) / \gamma) \cdot 11604 (\text{К} / \text{эВ}) \quad (8.11)$$

Здесь $Q_d - Q_{ac}$ - часть полной удельной энергии Q_d , которая идет на нагрев газа,

$$Q_{ac} = [O] \cdot 2.5 \text{эВ} + [C_3H_7] \cdot 1.925 \text{эВ} + [H] \cdot 1.925 \text{эВ} \quad (8.12)$$

- энергия, затраченная на образование первичных активных частиц, γ - отношение удельных теплоемкостей.

Оценки показывают, что для достижения удельной энергии Q_d , нужной для воспламенения (около 0.05 эВ/молекула при $T_0=700$ К и $P_0=12.4$ бар), необходимо пропустить $n_{st}=10$ стримеров с $Q_d^0=0.005$ эВ/молекула через тот же канал при определенных значения δ и R_{az} . Для получения состава смеси в стримере через 10 импульсов, идущих с периодом 200 нс, были проведены расчеты состава и температуры с учетом изменений состава и температуры от импульса к импульсу. В каждом импульсе учитывалось увеличение концентрации атомов О и Н, радикалов C_3H_7 и температуры газа из-за стримерного воздействия (метод 1). Полученный таким образом состав и температуру сравнивали с составом и температурой, соответствующими воздействию одного импульса с $Q_d=0.05$ эВ/молекула через 2 мкс, т.е. объединяя 10 импульсов, следующих через 200 нс, в один, но без учета изменения состава между импульсами в результате химических реакций (метод 2). Результаты показывают, что температура в стримерном канале практически одинакова для обоих методов. Однако концентрации компонентов значительно различаются (см. таблицу 8.2). Ниже рассматривается, насколько эта разница влияет на время задержки воспламенения и скорость волны горения.

Таблица 8.2 Сравнение концентраций и температуры для разных методов расчета. $Q_d=0.05$ эВ/молекула. $T_0=700$ К и $P_0=12.4$. Концентрации даны в мольных долях

Температура или название компонента	10-ти импульсный режим, 10-й импульс на момент $t=200$ нс (метод 1)	Одноимпульсный режим на момент $t=2$ мкс (метод 2)
T	867 К	865 К
O	$1.47e-6$	$2.92e-8$
C_3H_7OOH	$9.91e-4$	$4.56e-4$
CH_3OOH	$1.17e-5$	$2.89e-5$
$n-C_3H_7O_2$	$5.33e-4$	$5.13e-5$

Сравнение изменения концентраций для атома O и для гидропероксида C_3H_7OOH приведены на рисунках 8.5а,б. Большая величина [O] (см. таблицу 8.2) в многоимпульсном режиме с учетом изменения химического состава от импульса к импульсу объясняется тем, что атом O полностью не успевает прореагировать с топливом, а со следующим импульсом поступает новая порция атома O. Кроме того, скорость реакции $O+C_3H_8 \rightarrow OH+C_3H_7$ будет меньше, чем для однократного импульса, где изначально концентрация [O] в 10 раз больше.

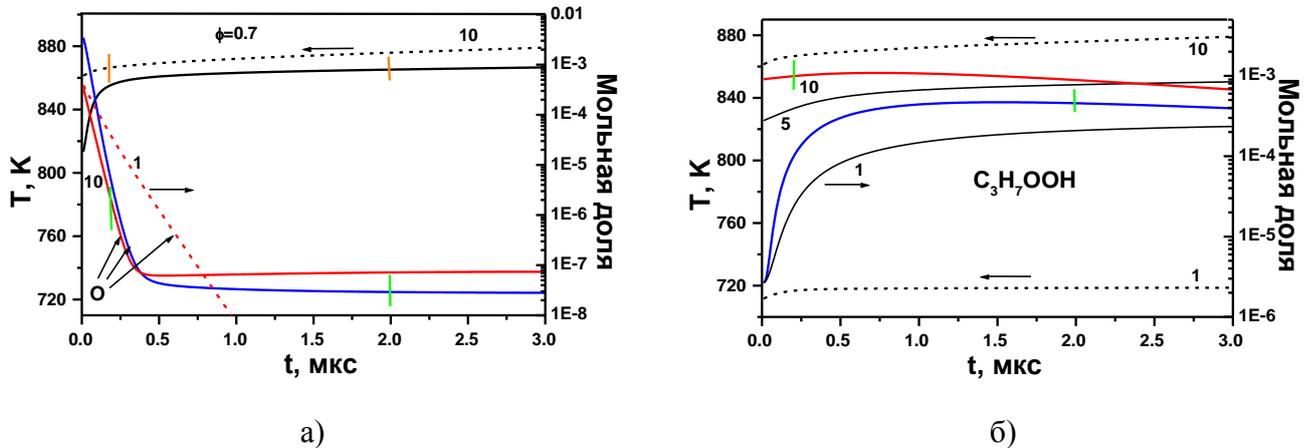


Рисунок 8.5а,б На рисунках приведены температура и концентрации атома O (слева) и основного гидропероксида C_3H_7OOH (справа) от времени. Цифрами указаны номера импульсов с энергией $Q_d^0=0.005$ эВ/молекула. На рисунке 8.4б представлена динамика температуры в 1-м и 10-м импульсе (штриховая линия), на рисунке 8.4а - температура в 10-м импульсе с энергией $Q_d^0=0.005$ эВ/молекула (штриховая линия) и однократном импульсе с энергией $Q_d=0.05$ эВ/молекула (сплошная черная линия). Зелеными (для концентраций) и оранжевыми (для температуры) короткими вертикальными линиями обозначены момент времени $t=2$ мкс для однократного импульса с энергией $Q_d=0.05$ эВ/молекула и 10-го импульса на момент 200 нс. Синяя линия - зависимость [O] (рис. 8.4а) и [C_3H_7OOH] (рис. 8.4б) от времени для однократного импульса, красная сплошная линия - зависимость [O] и [C_3H_7OOH] на момент 10-го импульса.

8.2.4 Оценка концентраций и средней температуры в активированной зоне

Состав и температура активированной зоны были усреднены с учетом доли объема, обработанного разрядом. Средняя температура T_{aver} в активированной зоне после перемешивания была оценена из закона сохранения энтальпии:

$$\sum_j m_j c_p^j \Delta T_j = 0$$

с учетом объемной доли, занимаемой стримерами, а именно:

$$T_{aver} \cdot (m_d \cdot c_p^d + m_g \cdot c_p^g) = m_d \cdot c_p^d T_d + m_g \cdot c_p^g T_g, \quad (8.13)$$

где $m_d = V_d \cdot \mu \cdot n_d$ - масса газа, обработанного разрядом, $m_g = V_g \cdot \mu \cdot n_g$ - масса не активированной воздушно-топливной смеси, μ - молекулярная масса смеси, c_p - удельная теплоемкость, которая зависит от температуры, n_d и n_g - соответствующие плотности для каждой массы газа.

Концентрация, усредненная по двум областям (стримерная и не активированная), определяется по формуле для концентрации i -го вещества:

$$X_{aver,i} = (X_{d,i} \cdot n_d \cdot \delta + (1-\delta) \cdot n_g \cdot X_{g,i}) / n_{aver}, \quad n_{aver} = P_g / (k_B T_{aver}). \quad (8.14)$$

Следует отметить, что разница между характерными частотами турбулизации потока, связанной с движением поршня или подачей топливо-воздушной смеси через клапаны [215, *Supplementary materials*], на 3-4 порядка ниже, чем частота следования импульсов разряда. Поэтому химические реакции и нагрев в каналах в активированной зоне будут происходить гораздо быстрее, чем перемешивание. В данной работе были сделаны оценки на основе уравнения для времени перемешивания с учетом турбулентности потока [215, *Supplementary materials*], которое показало, что полное перемешивание не произойдет в течение $t_d = 555$ мкс при радиусе активированной зоны $\sim 0.4-1$ см. Тем не менее, когда состав и температура в активированной зоне усреднялись, учитывалась доля объема, занимаемого стримерами, и доля объема, свободного от стримеров, а также изменение состава за время вложения энергии t_d . При усреднении учитывалось, что в конце обработки разрядом после $t_d = 555$ мкс давление и температура в камере сгорания изменяются из-за сжатия. Результаты расчета нагрева для различных удельных энергозатрат Q_d , доли объема F и концентрации атомов O для фиксированных $R_{az} = 0.5$ см и $\delta = 0.55$ и различных Q_d для условий $T_0 = 700$ К и $P_0 = 12.36$ бар приведены в таблице 8.3, и для $T_0 = 925$ К и $P_0 = 42.2$ бар - в таблице 8.4. Результаты расчета для фиксированных Q_d и различных R_{az} и δ в условиях $T_0 = 700$ К и $P_0 = 12.36$ бар, $T_0 = 925$ К и $P_0 = 42.2$ бар приведены в таблицах 8.5 и 8.6, соответственно.

Таблица 8.3 Удельная вложенная энергия в стример Q_d и в активированную зону Q_{az} , радиус стримера r_{st} , доля объема, занимаемого стримерами для одной обработки в области разряда F , число обработок N_{tr} , начальная концентрация атомов О в стримере $[O]_0$, температура смеси в стримерном канале T и средняя температура в активированной зоне T_{aver} за время t_d при $R_{az}=0.5$ см и $\delta=0.55$. $Q_d^0 = 0.005$ эВ/молекула. $\alpha_{dis}=325$ CAD, $T_0=700$ К и $P_0=12.36$ бар

Q_d , эВ/молекула	Q_{az} , эВ/молекула, Дж/см ³	r_{st} , см	F	N_{tr}	$[O]_0$, ppm	T, K в канале	T_{aver}, K
0.015	$8.7 \cdot 10^{-6}$ $1.8 \cdot 10^{-4}$	0.0122	$6 \cdot 10^{-4}$	917	1314	750	742
0.025	$2.4 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-4}$	0.0158	$1 \cdot 10^{-3}$	550	2190	783	760
0.05	$9.7 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-3}$	0.022	$2 \cdot 10^{-3}$	275	4380	867	802
0.075	$2.2 \cdot 10^{-4}$ $4.5 \cdot 10^{-3}$	0.0274	$3 \cdot 10^{-3}$	183	6570	956	838

Таблица 8.4 Удельная вложенная энергия в стример Q_d и в активированную зону Q_{az} , радиус стримера r_{st} , доля объема, занимаемого стримерами для одной обработки в области разряда F , число обработок N_{tr} , начальная концентрация атомов О в стримере $[O]_0$, температура смеси в стримерном канале T и средняя температура в активированной зоне T_{aver} за время t_d при $R_{az}=0.5$ см и $\delta=0.55$. $Q_d^0 = 0.0127$ эВ/молекула. $\alpha_{dis}=355$ CAD, $T_0=925$ К и $P_0=42.2$ бар.

Q_d , эВ/молекула	Q_{az} , эВ/молекула, Дж/см ³	r_{st} , см	F	N_{tr}	$[O]_0$, ppm	T, K в канале	T_{aver}, K
0.0127	$2.4 \cdot 10^{-6}$ $1.3 \cdot 10^{-4}$	0.007	$2 \cdot 10^{-4}$	2750	1134	963	951
0.0254	$1.0 \cdot 10^{-5}$ $5.3 \cdot 10^{-4}$	0.01	$4 \cdot 10^{-4}$	1375	2268	1005	973
0.0381	$2.2 \cdot 10^{-5}$ $1.2 \cdot 10^{-3}$	0.012	$6 \cdot 10^{-4}$	917	3402	1048	998
0.0508	$3.9 \cdot 10^{-5}$ $2.1 \cdot 10^{-3}$	0.014	$8 \cdot 10^{-4}$	688	4536	1092	1020

Таблица 8.5 Удельная вложенная энергия в активированную зону Q_{az} , радиус активированной зоны R_{az} , доля объема, занимаемого стримерами за одну обработку активированной зоны F , доля объема активированной зоны, обработанной разрядом, δ , и средняя температура в активированной зоне T_{aver} за время t_d . $Q_d=0.05$ эВ/молекула, $r_{st}=0.022$ см. $\alpha_{dis}=325$ CAD, $T_0=700$ К и $P_0=12.36$ бар

R_{az} , см	Q_{az} , эВ/молекула, Дж/см ³	F	δ	T_{aver} , К
0.4	$1.5 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0.83	840
0.5	$9.7 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0.55	800
0.75	$4.2 \cdot 10^{-5}$ $8.6 \cdot 10^{-4}$	$8.6 \cdot 10^{-4}$	0.24	760
1	$2.3 \cdot 10^{-5}$ $4.8 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	0.133	748

Таблица 8.6 Удельная вложенная энергия в активированную зону Q_{az} , радиус активированной зоны R_{az} , доля объема, занимаемого стримерами за одну обработку активированной зоны F , доля объема активированной зоны, обработанной разрядом, δ , и средняя температура в активированной зоне T_{aver} за время t_d . $Q_d=0.025$ эВ/молекула, $r_{st}=0.01$ см. $\alpha_{dis}=355$ CAD. $T_0=925$ К и $P_0=42.2$ бар

R_{az} , см	Q_{az} , эВ/молекула, Дж/см ³	F	δ	T_{aver} , К
0.4	$1.5 \cdot 10^{-5}$ $8.3 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	0.86	992
0.45	$1.3 \cdot 10^{-5}$ $6.8 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	0.68	980
0.5	$3.9 \cdot 10^{-5}$ $5.3 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	0.55	973
0.75	$4.5 \cdot 10^{-6}$ $2.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	0.24	949
1	$1.9 \cdot 10^{-6}$ $1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.32 \cdot 10^{-4}$	0.14	943

Полученные значения температуры и состава активированной зоны, указанные в таблицах 8.3-8.6, были использованы далее как начальные условия на левой границе области (ось цилиндра) в одномерных расчетах формирования и распространения волны горения.

8.2.5 Время задержки воспламенения и формирование волны горения для двух подходов к расчету состава смеси в стримерном канале

В данном разделе показано, как влияет метод расчета состава в канале стримера на время задержки воспламенения, формирование и скорость волны горения. Формирование волны горения рассмотрено для условий $\alpha_{\text{dis}}=325$, $T_0=700$ К, $P_0=12.36$ бар, $Q_d=0.05$ эВ/молекула, $\delta=0.55$ и $R_{\text{az}}=0.5$ см. Результаты расчетов формирования волны горения в одномерном приближении, приведенные на рисунке 8.6, показывают, что для 10-ти импульсного расчета (метод 1), в котором учитывается изменение состава от импульса к импульсу, время задержки воспламенения активированной зоны на 0.28 мс меньше, чем в одноимпульсном расчете (метод 2) с тем же суммарным удельным энерговыделением, но без учета изменения состава от импульса к импульсу. Это связано с более высокой концентрацией гидропероксидов, которые нарабатываются от импульса к импульсу, и являются долгоживущими промежуточными компонентами, в отличие от атома О, который быстро реагирует с молекулами пропана и исчезает.

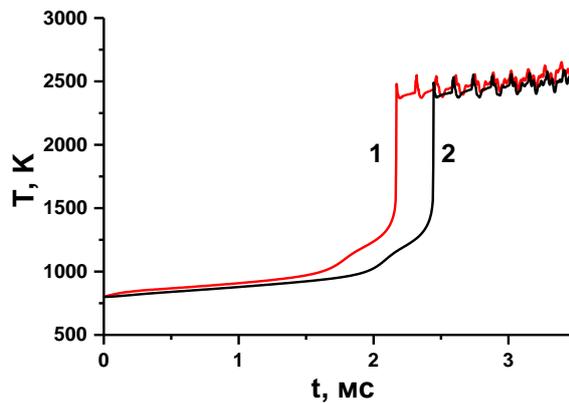


Рисунок 8.6 Сравнение времени задержки воспламенения в активированной области для двух методов расчета состава смеси в стримерном канале: метод «1» - 10-ти импульсный расчет с учетом изменения состава смеси в стримере после каждого импульса с $Q_d^0=0.005$ эВ/молекула, метод «2» - одноимпульсный расчет, состав смеси в стримере был определен после 10-го импульса для $Q_d = 0.05$ эВ/молекула без учета изменения состава от импульса к импульсу.

$$\alpha_{\text{dis}}=325, T_0=700 \text{ К}, P_0=12.36 \text{ бар}, \delta=0.55 \text{ и } R_{\text{az}}=0.5 \text{ см}$$

Однако скорость волны горения через 3 мс практически одинакова для обоих методов расчета и равна 19 м/с (рисунок 8.7), несмотря на то, что волна горения и авто-воспламенение оставшегося объема возникают позже в одноимпульсном расчете. К моменту времени 3.8 мс состояние смеси в объеме соответствует сгоревшей смеси для обоих методов расчета. Это говорит о том, что на скорость распространения волны горения метод расчета начального состава активированной зоны не влияет, но время задержки воспламенения активированной зоны зависит от того, учитывается или нет изменение состава от импульса к импульсу. На скорость волны горения при фиксированной конфигурации активированной зоны (R_{az} и δ) влияет только удельный

энерговклад и момент инициации разряда (далеко или близко к ВМТ), как будет показано в других разделах.

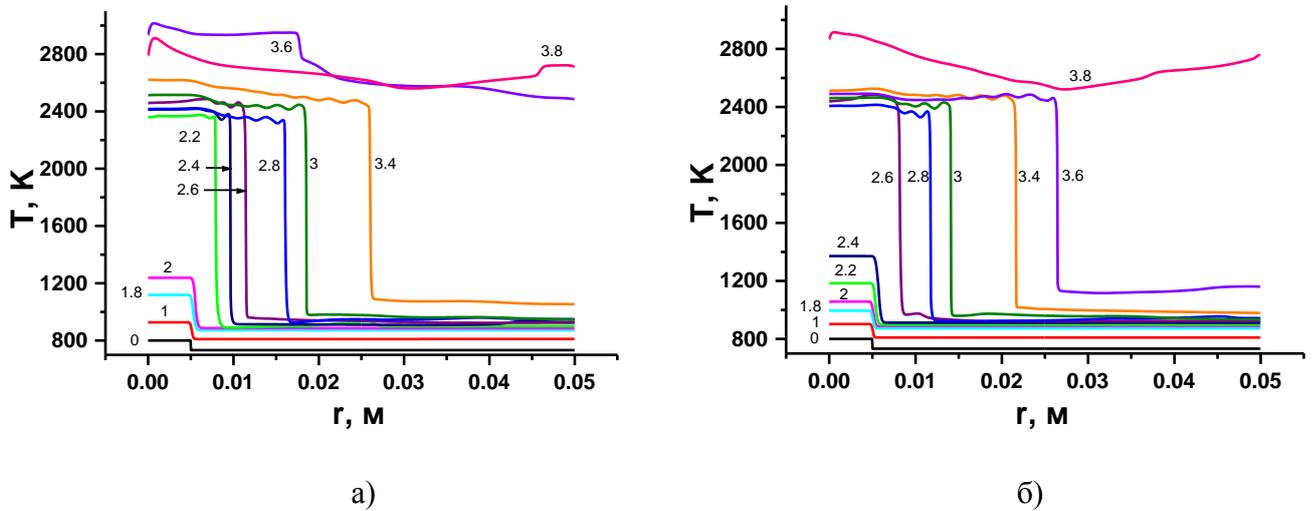


Рисунок 8.7 Зависимость температуры от расстояния вдоль радиуса цилиндра двигателя. Показано сравнение положения профилей температуры в разные моменты времени для двух методов расчета состава смеси в стримерном канале: а) - метод «1» - 10-ти импульсный расчет с учетом изменения состава смеси в стримере после каждого импульса с $Q_d^0=0.005$ эВ/молекула, 2) - метод «2» - одноимпульсный расчет, состав смеси в стримере был определен после 10-го импульса для $Q_d=0.05$ эВ/молекула без учета изменения состава от импульса к импульсу. Числа рядом с кривыми показывают момент времени в миллисекундах.

$$\alpha_{dis}=325, T_0=700 \text{ К}, P_0=12.36 \text{ бар}, \delta=0.55 \text{ и } R_{az}=0.5 \text{ см}$$

Таким образом, предложен подход к определению температуры и состава области, активированной неравновесным разрядом типа высокочастотной короны. Рассмотрен многоимпульсный и филаментированный характер разряда (неоднородность по пространству). Расчеты показали, что необходимо учитывать изменение состава смеси в стримерном канале при прохождении через него каждого последующего стримера. Это приводит к значительному увеличению концентрации промежуточных компонентов, таких как гидропероксиды, образованных при взаимодействии атомов О, наработанных разрядом, с пропаном. Чем больше промежуточных компонентов, особенно гидропероксидов, тем быстрее наступает воспламенение в активированной зоне и формирование волны горения. Конечная температура в стримерном канале практически не зависит от метода расчета: с учетом изменения состава от импульса к импульсу или без учета. На скорость волны горения при фиксированной конфигурации активированной зоны (R_{az} и δ) влияет только удельный энерговклад и момент инициации разряда относительно ВМТ.

Следует сказать, что упрощенный подход к определению концентрации активных частиц при фиксированном значении приведенного электрического поля $E/n=100$ Тд дает очень близкие значения к тем величинам, полученным из расчета динамики распространения стримера с учетом

изменения поля и концентрации электронов за головкой стримера. В упрощенном подходе $G_O=9$, $[O]=4570$ ppm ($G_O=8.9$ и $[O]=4380$ ppm – из двумерного расчета динамики распространения стримера), $G_{H,C_3H_7}=0.353$, $[H]=[C_3H_7]=180$ ppm ($G_{H,C_3H_7}=0.3$ и 150 ppm – из расчета стримера).

8.3 Время задержки воспламенения для различных условий инициации разряда

Далее представлены результаты моделирования воспламенения и распространения волны горения для моментов инициации разряда, указанных в таблице 8.1. При моделировании учитывалось изменение состава смеси к моменту включения разряда за счет сжатия. Эволюция состава в течение рабочего цикла (рисунок 8.1) определялась по модели, изложенной в работе [215] и в Главе 3. Состав и температура активированной зоны к моменту окончания действия разряда рассчитывались по методу, описанному выше (раздел 8.2). Время окончания действия разряда соответствовало началу отсчета времени задержки воспламенения и формирования волны горения. Расчеты проводились при варьировании удельного энерговклада в стримерный канал Q_d , доли объема активированной зоны, обработанной разрядом, δ , с соответствующим радиусом R_{az} , и момента инициации разряда α_{dis} . Анализ полученных результатов был проведен с точки зрения влияния перечисленных параметров на время задержки воспламенения и характер распространения волны горения. Обсуждаются причины развития сильных осцилляций давления, которые могут быть опасны для двигателя, и приводят к нежелательному аудио шуму, и также условия резкого роста давления, который сопровождается значительным тепловыделением и формированием волн авто-воспламенения. Моменты включения разряда указаны на рисунке 8.8, углы соответствуют режимам, указанным в таблице 8.1.

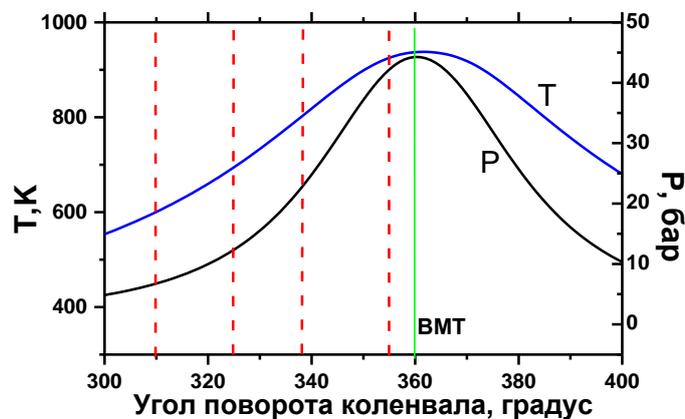


Рисунок 8.8 Зависимость температуры и давления от угла поворота коленвала в случае невоспламенения смеси от сжатия. Красными линиями отмечены углы для 4-х режимов, при которых иницировался разряд. Зеленая линия соответствует положению ВМТ

8.3.1 Времени задержки воспламенения при фиксированном угле поворота коленвала

На рисунке 8.8 показана зависимость температуры и давления от угла поворота коленвала в процессе движения поршня без инициации разрядом: температура в ВМТ 940 К, а давление – 44 бара. Видно, что только от сжатия смесь не воспламеняется. При инициации разрядом смесь сначала воспламеняется в активированной зоне, возникает волна горения, которая, распространяясь, поджигает газ перед фронтом. Начальные условия в активированной зоне брались из таблиц 8.3-8.6.

Инициация разряда при $\alpha_{\text{dis}} = 325 \text{ CAD}$

Зависимость момента воспламенения от энерговклада в стримерный канал Q_d представлена на рисунке 8.9 в области активированной зоны для условий $T_0=700 \text{ К}$ и $P_0=12.4 \text{ бар}$ в момент инициации разряда при $\alpha_{\text{dis}}=325 \text{ CAD}$. Для всех трех значений энергии, область, активированная разрядом, воспламеняется вблизи ВМТ. Резкий рост амплитуды колебаний соответствует моменту авто-воспламенения оставшегося объема перед фронтом волны горения. Осцилляции температуры (а также давления и концентраций компонентов) связаны с возникновением волн давления и их отражением от фронта волны горения и стенок цилиндра.

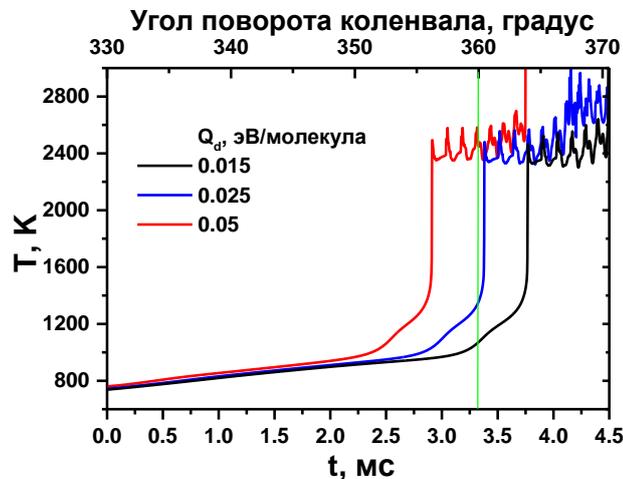


Рисунок 8.9 Зависимость температуры от времени и угла поворота коленвала в активированной разрядом зоне для разных значений энерговклада в стримерный канал.

$\alpha_{\text{dis}}=325 \text{ CAD}$. $\delta=0.24$, $R_{\text{az}}=0.75 \text{ см}$. Зеленая линия – ВМТ

Демонстрацией того, что резкий рост осцилляций соответствует авто-воспламенению оставшегося газа перед фронтом волны горения, является зависимость температуры и давления от времени в разных точках вдоль радиуса цилиндра, показанная на рисунке 8.10 для условий рисунка 8.9 и $Q_d=0.025 \text{ эВ/молекула}$. Как видно на рисунке 8.10а, воспламенение в точках $r=3.5 \text{ см}$ и $r=4.5 \text{ см}$ происходит одновременно в момент времени $t=4.12 \text{ мс}$, а активированная разрядом область между $r=0$ и $r=0.75 \text{ см}$ воспламеняется в момент $t=3.38 \text{ мс}$. Момент авто-воспламенения

соответствует резкому росту амплитуды осцилляций как температуры, так и давления (рисунок 8.10б). Однако амплитуда осцилляций давления в активированной зоне (на оси цилиндра) заметно больше, в отличие от осцилляций давления вблизи стенки или на некотором расстоянии от нее.

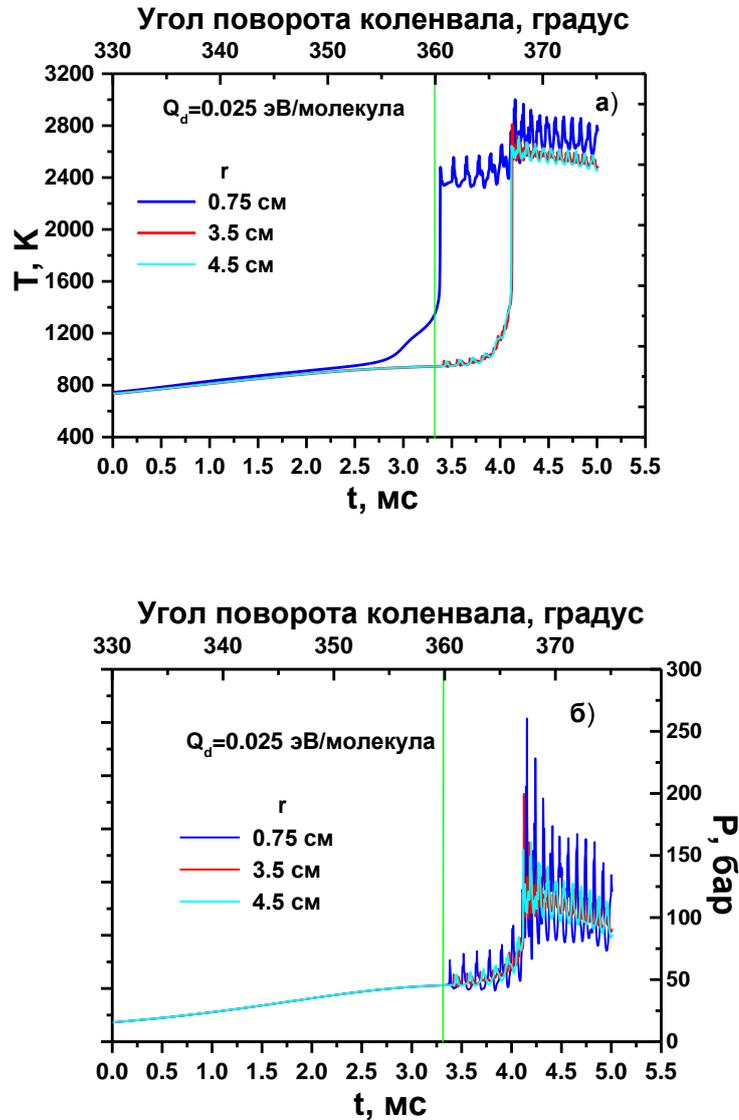


Рисунок 8.10 Зависимость температуры а) и давления б) от времени и угла поворота коленвала в разных точках вдоль радиуса цилиндра (0.75 см – активированная зона), для энерговогоклада в стримерный канал $Q_d=0.025$ эВ/молекула.

$\alpha_{dis}=325$ CAD. $\delta=0.24$, $R_{az}=0.75$ см. Зеленая линия – ВМТ

Как уже отмечалось в разделе 8.2, полная энергия в активированную зону зависит не только от энерговогоклада в стример, но и от структуры разрядной зоны, т.е. от доли объема δ активированной зоны радиуса R_{az} , обработанной разрядом. На рисунке 8.11 для фиксированного энерговогоклада $Q_d=0.05$ эВ/молекула для условий рисунка 8.9 представлена зависимость момента воспламенения от структурных характеристик δ и R_{az} .

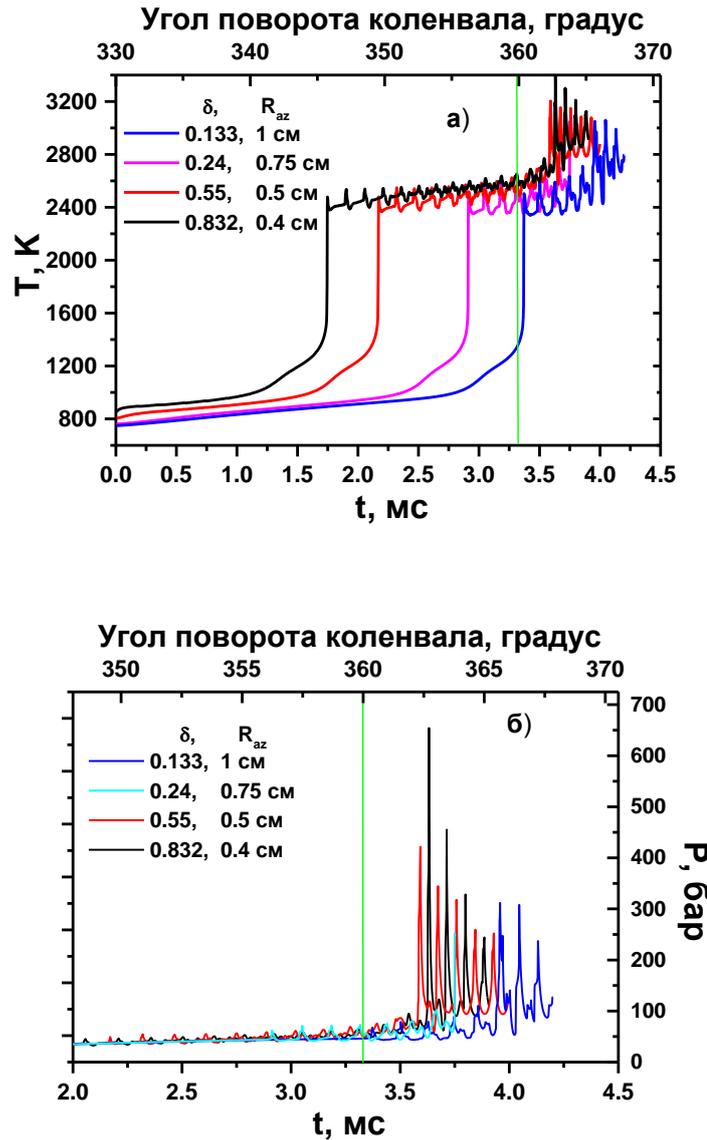


Рисунок 8.11 Зависимость температуры а) и давления б) от времени и угла поворота коленвала для разных значений доли объема δ и радиуса активированной зоны R_{az} внутри активированной области. $\alpha_{dis}=325$ CAD. $Q_d = 0.05$ эВ/молекула. Зеленая линия – ВМТ

Из рисунка 8.11 видно, что чем больше величина δ и меньше R_{az} , которые связаны друг с другом, тем быстрее воспламеняется смесь. Однако, чем раньше воспламеняется активированная зона, тем раньше происходит авто-воспламенение, тем больше амплитуда осцилляций, а значит, и аудио шум. Это видно для случая $\delta=0.832, R_{az}=0.4$ см, т.е. чем меньше область и больше заполняемость стримерными каналами, тем больше амплитуда осцилляций, до 650 бар. Тогда как для случая $\delta=0.133, R_{az}=1$ см амплитуда в два раза меньше. Зная скорости распространения волн давления, радиус цилиндра и положение фронта волны горения, были сделаны оценки частоты колебаний, которые дают величину ~ 10 кГц, что является характерной величиной резонансной частоты для реального двигателя [234]. Важно, чтобы авто-воспламенение не происходило раньше

ВМТ при восходящем движении поршня, чтобы не совершать отрицательную работу. Большие колебания давления по объему приводят к горению со стуком (knocking combustion mode), т.к. вызывают локальный рост давления в несгоревшем газе, подъем температуры и авто-воспламенение, что дает еще больший локальный рост давления. Сильный аудио шум при работе двигателя стараются избегать. Поэтому либо энергозатраты должны быть меньше, либо активированная область должна иметь больший радиус и меньшую долю объема, занятую стримерами.

Если сравнить температуру в активированной зоне на оси цилиндра для разных энергозатрат в стримерный канал: $Q_d=0.025$ эВ/молекула (рисунок 8.10а) и $Q_d=0.05$ эВ/молекула (рисунок 8.11а), но одинаковых значениях $\delta=0.24$, $R_{az}=0.75$ см, то видно, что чем больше энергозатраты, тем раньше происходит воспламенение (в данном случае разница $\Delta\alpha = 4.2$ CAD, или 0.47 мс). Таким образом, нельзя рассматривать влияние энергозатрат отдельно от структуры активированной зоны, созданной стримерными каналами.

Инициация разряда при $\alpha_{dis} = 355$ CAD

Следующие рисунки 8.12-8.14 демонстрируют, как можно изменить характер горения, подобрав соответствующие значения Q_d и δ , R_{az} . На рисунке 8.12 для значений $\alpha_{dis}=355$ CAD, $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см представлены зависимости температуры и давления в активированной зоне от времени для разных значений Q_d . Воспламенение происходит всегда за ВМТ, т.к. время действия разряда закончилось при $\alpha=360$ CAD. По характеру осцилляций видно, что для $Q_d=0.0381$ и 0.0508 эВ/молекула авто-воспламенение всего объема происходит на временах 2 мс и 1.8 мс, соответственно. И чем ближе к ВМТ возникает авто-воспламенение, тем больше амплитуда колебания давления. Для $Q_d=0.0254$ и 0.0127 эВ/молекула авто-воспламенение вообще не происходит, и, как будет показано ниже, в разделе 8.4, этот режим соответствует дефлаграционному распространению волны, т.е. фронт волны, двигаясь с небольшой скоростью, последовательно поджигает смесь перед собой. Этот режим отражает рисунок 8.13, где для случая $Q_d=0.0254$ эВ/молекула представлена зависимость температуры в разных точках вдоль радиуса: 0.5 см, 1.5 см, 3 см и 4.5 см. Температура в активированной зоне на оси цилиндра выше за счет действия разряда, в остальной части – ниже. Однако, по мере распространения волны горения, смесь за счет химических реакций нагревается на 370 градусов до 1300 К. К моменту времени $t=2.5$ мс воспламенения в точке $r=4.5$ см не произошло (авто-воспламенение произойдет при угле 416 CAD, или 6.2 мс, что является слишком поздним событием с точки зрения мощностных характеристик двигателя). С увеличением энергозатрат в стример при тех же параметрах

активированной зоны, авто-воспламенение происходит в точке 3.5 см и дальше, как это видно на рисунке 8.14 для $Q_d=0.0381$ эВ/молекула.

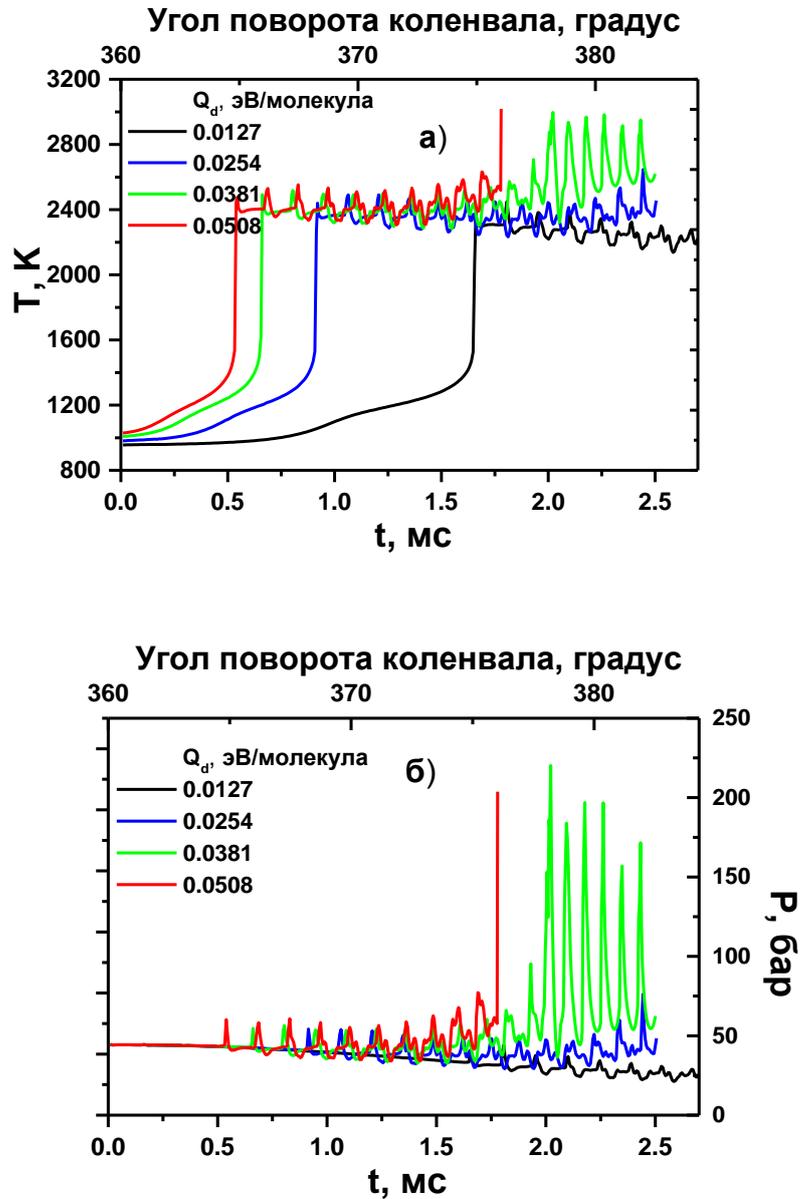


Рисунок 8.12 Зависимость температуры а) и давления б) от времени и угла поворота коленвала в активированной зоне для разных значений энерговклада в стримерный канал.

$$\alpha_{dis}=355 \text{ CAD. } \delta=0.55, R_{az}=0.5 \text{ см}$$

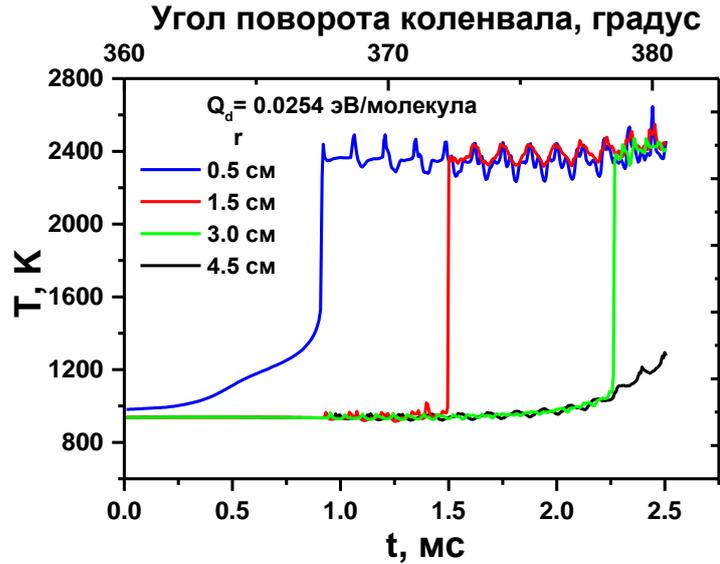


Рисунок 8.13 Зависимость температуры от времени и угла поворота коленвала в разных точках вдоль радиуса цилиндра (0.5 см – активированная зона), для энерговклада в стримерный канал $Q_d=0.0254$ эВ/молекула. $\alpha_{dis}=355$ CAD. $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см

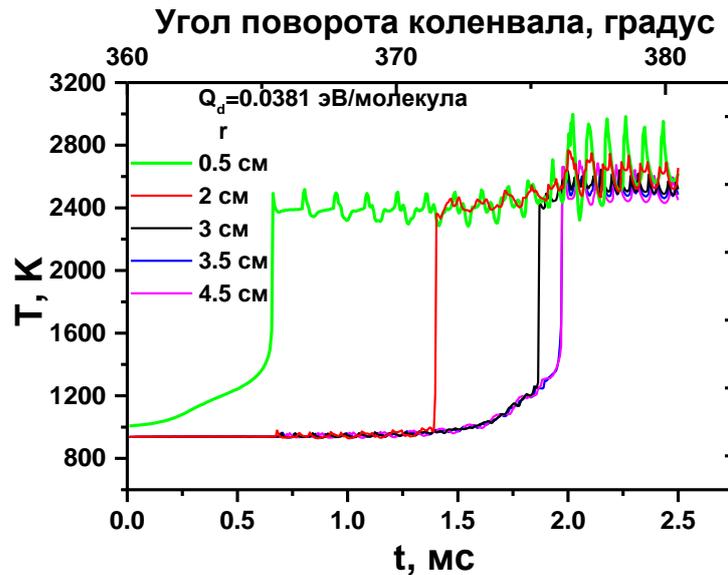


Рисунок 8.14 Зависимость температуры от времени и угла поворота коленвала в разных точках вдоль радиуса цилиндра (0.5 см – активированная зона), для энерговклада в стримерный канал $Q_d=0.0381$ эВ/молекула. $\alpha_{dis}=355$ CAD. $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см

Как показывают расчеты, для $Q_d=0.0254$ эВ/молекула есть режимы, когда возникает авто-воспламенение, если увеличить долю объема, занятую стримерами, и уменьшить радиус активированной зоны. На рисунке 8.15 представлены зависимости температуры и давления для различных δ и R_{az} . Хорошо видно, что авто-воспламенение возникает, если $\delta=0.68$, $R_{az}=0.45$ см

(зеленый цвет) и $\delta=0.86$, $R_{az}=0.4$ см (красный цвет). А для условия $\delta=0.138$, $R_{az}=1$ см (черный цвет) наблюдается пропуск воспламенения, горения в цилиндре не происходит.

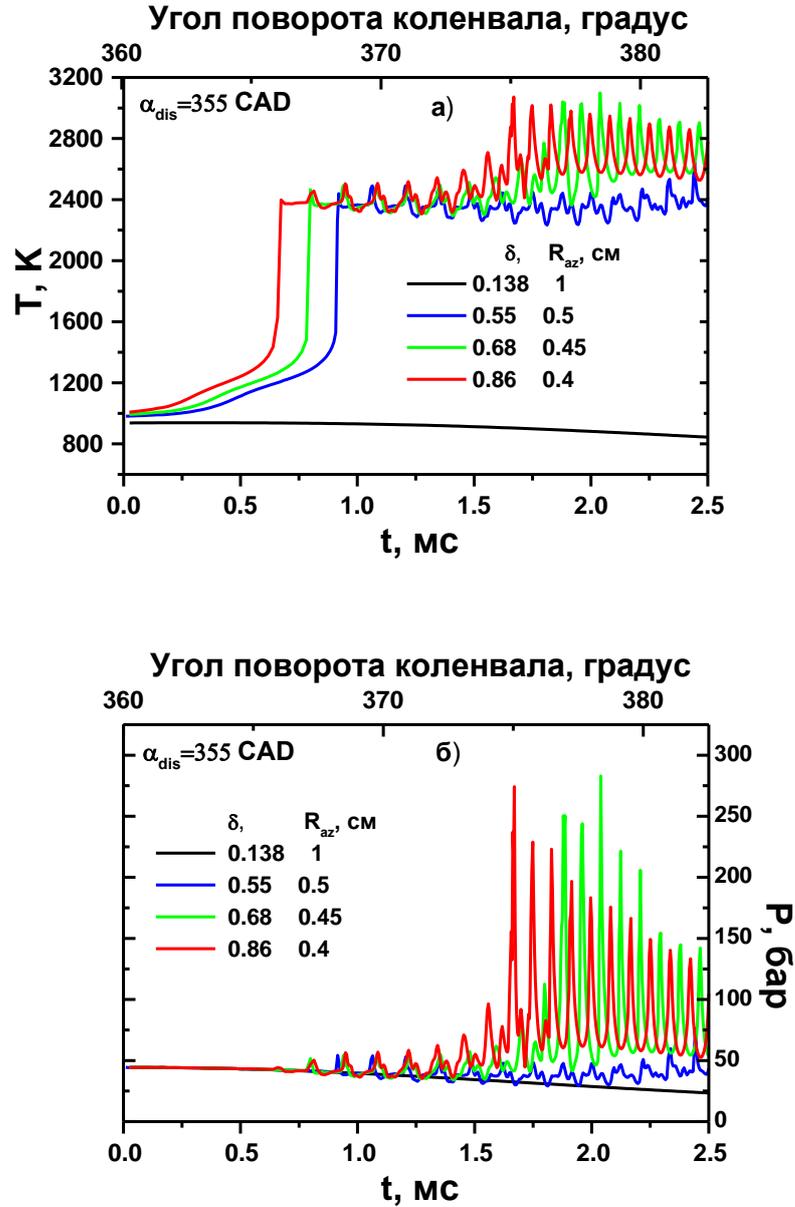


Рисунок 8.15 Зависимость температуры а) и давления б) от времени и угла поворота коленвала для разных значений доли объема δ и радиуса активированной зоны R_{az} внутри активированной области. $\alpha_{dis}=355$ CAD. $Q_d = 0.0254$ эВ/молекула

Какую роль при воспламенении играет сжатие и химически активные частицы, демонстрирует рисунок 8.16 для условий $\alpha_{dis}=325$ CAD, $Q_d=0.05$ эВ/молекула, $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см. Как было уже сказано раньше, энергия, вложенная в неравновесный разряд, идет на образование химически активных частиц и нагрев. Если предположить, что вся энергия пошла на нагрев стримера, время задержки воспламенения заметно возрастает, вместо 2.16 мс, становится 3.24 мс.

Если не учитывать изменение давления в системе, т.е. моделировать при постоянном объеме, то воспламенения вообще не происходит.

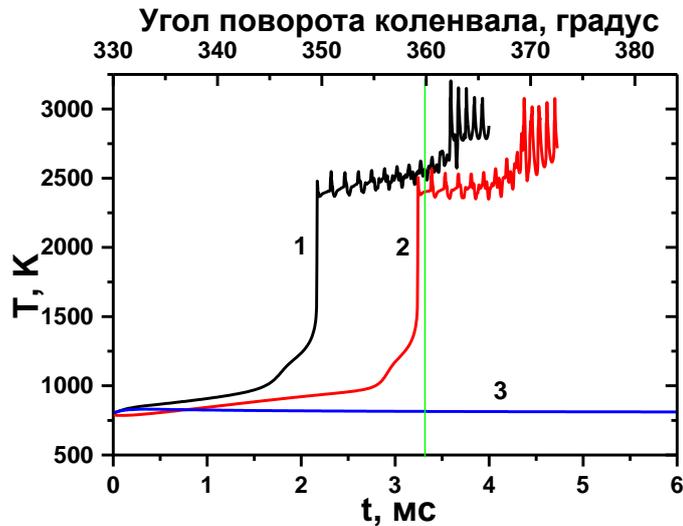


Рисунок 8.16 Динамика температуры для трех режимов расчета (сравнение разных режимов расчета): 1 - энергия разряда пошла на нагрев и образование химически активных частиц, 2 - вся энергия разряда пошла на нагрев стримера, 3 - энергия разряда пошла на нагрев и образование химически активных частиц, но без сжатия смеси в цилиндре.

$\alpha_{dis}=325$ CAD, $Q_d=0.05$ эВ/молекула, $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см. Зеленая линия – ВМТ

8.3.2 Зависимость времени задержки воспламенения от удельного энерговклада в стримерный канал для разных моментов инициации разряда

Сравнение различных режимов воспламенения активированной зоны

В данном разделе приводится сравнение различных режимов воспламенения для четырех моментов инициации разряда, указанных в таблице 8.1. Обобщающие графики для всех исследуемых значений энерговкладов Q_d приведены на рисунке 8.17 для $\delta=0.24$, $R_{az}=0.75$ см и $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см. Зеленым цветом отмечена область, где с точки зрения тепловых (КПД) и мощностных характеристик двигателя, желательно, чтобы инициация горения происходила как до ВМТ, так и после ВМТ, но не дальше 5 CAD [3,169]. В качестве примера на рисунке 8.18 представлена зависимость температуры и давления от угла поворота коленвала для разных углов инициации разряда при фиксированных значениях $\delta=0.24$, $R_{az}=0.75$ см и $Q_d \sim 0.05$ эВ/молекула. Во всех случаях происходит авто-воспламенение, что обеспечивает полное сгорание топлива. Большая задержка воспламенения относительно ВМТ (как для $\alpha_{dis}=355$ CAD) приводит к большим термодинамическим потерям (уменьшению КПД) и неиспользованию тепловой энергии на стадии расширения при нисходящем движении поршня. На рисунках 8.17-8.18 видно, что ранняя инициация высокочастотного коронного разряда, задолго до ВМТ, более благоприятна, чем

вблизи ВМТ. Этот вывод был сделан также при решении задачи о влиянии стримерного наносекундного разряда на воспламенение в двигателе НСЦИ в нульмерном приближении [215], (см. Главу 7, рисунок 7.10). Кроме того, зажечь разряд при низких давлениях на стадии сжатия легче, чем вблизи ВМТ. Такая зависимость от угла инициации связана с кинетикой низкотемпературной стадии выделения тепла, которая обсуждается далее.

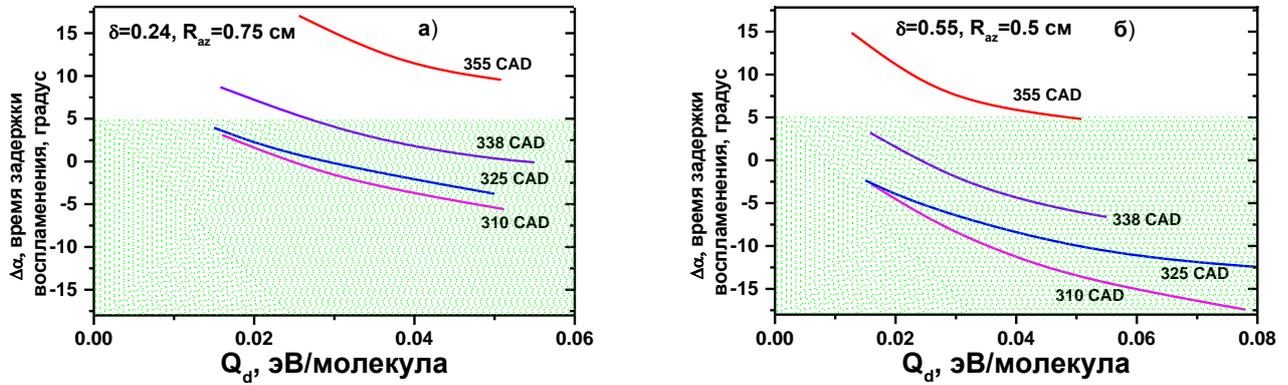


Рисунок 8.17 Зависимость времени задержки воспламенения относительно ВМТ (0 градусов) активированной зоны от энерговклада в стримерный канал для разных углов инициации разряда. а) - $\delta=0.24$, $R_{az}=0.75$ см, б) - $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см. Зеленым цветом отмечена область, благоприятная с точки зрения эффективности горения (см. текст)

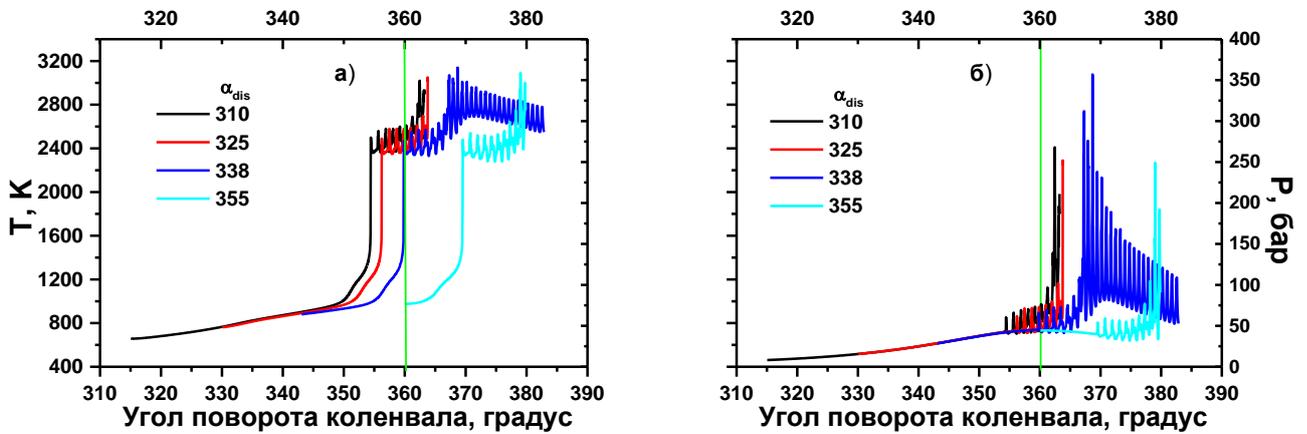


Рисунок 8.18 Зависимость температуры а) и давления б) в активированной разрядом зоне ($r=0.75$ см) от угла поворота коленвала для разных значений углов α_{dis} , при которых иницировался разряд. Доля объема $\delta=0.24$ и радиус активированной зоны $R_{az}=0.75$ см. $Q_d \sim 0.05$ эВ/молекула. Зеленая линия – ВМТ

Особенности химической кинетики в активированной разрядом зоне

На рисунках 8.9, 8.11, 8.12 и др. хорошо видно, что характер изменения температуры имеет ступенчатый вид. Такое поведение связано с последовательным выделением тепла на трех стадиях выделения тепла: LTHR, ITHR, NTHR. Основные реакции, которые определяют выделение тепла на этих стадиях, представлены в таблице 8.7, эволюция некоторых основных компонентов на этих

стадиях, таких как пропилгидропероксид C_3H_7OOH , гидропероксид H_2O_2 и монооксид CO , дана на рисунке 8.19.

Таблица 8.7 Основные реакции, связанные с выделением тепла в разные моменты времени (см. рисунок 8.19). Номера в таблице (1, 2, 3) рядом с названием стадии соответствуют номерам на рисунке 8.19

Стадия LTHR (1)	Стадия ITHR (2)	Стадия НТНР (3)
$O + C_3H_8 \rightarrow OH + C_3H_7$	$H_2O_2 + M \leftrightarrow OH + OH + M + (\Delta E)$	$O + CO + M \rightarrow CO_2 + M + (\Delta E)$
$i-C_3H_7 + O_2 \leftrightarrow i-C_3H_7O_2$	$HO_2 + C_3H_8 \rightarrow H_2O_2 + C_3H_7$	$OH + CO \rightarrow H + CO_2$
$i-C_3H_7O_2 + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7OOH + n-C_3H_7$	$HO_2 + HO_2 \leftrightarrow O_2 + H_2O_2$	$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$
$C_3H_7OOH \rightarrow i-C_3H_7O + OH + (\Delta E)$	$HO_2 + CH_2O \rightarrow H_2O_2 + CHO$	

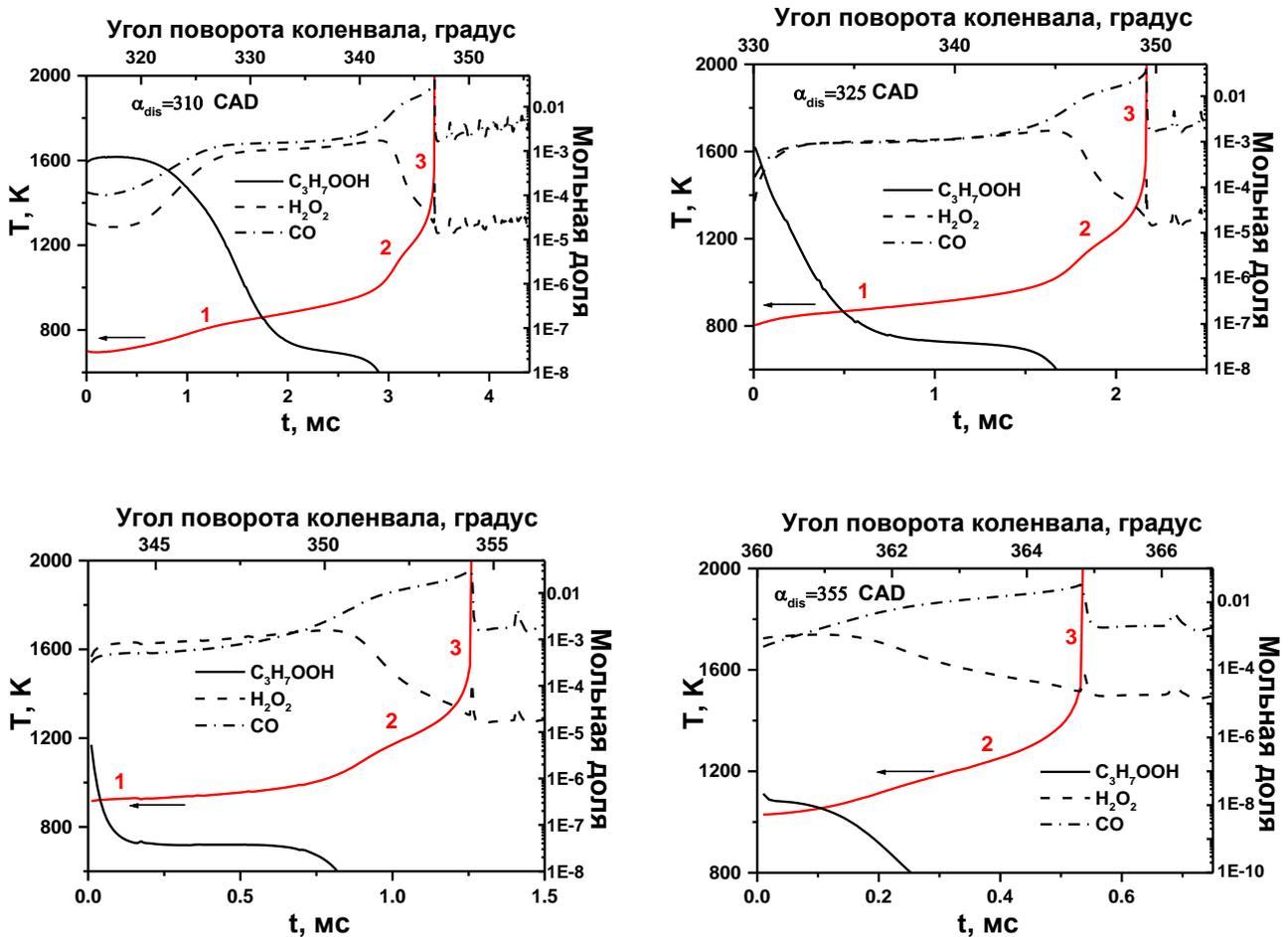


Рисунок 8.19 Зависимость температуры и концентрации компонентов от времени и угла поворота коленвала. Изменение температуры и концентрации некоторых основных компонентов в экзотермических реакциях, ответственных за разные стадии нагрева: «1» - LTHR, «2» - ITHR и «3» - НТНР. (обозначены цифрами, также см. таблицу 8.7) в активированной зоне. $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см.

$\alpha_{dis}=310$ CAD, $Q_d=0.0512$ эВ/молекула; $\alpha_{dis}=325$ CAD, $Q_d=0.05$ эВ/молекула;

$\alpha_{dis}=338$ CAD, $Q_d=0.047$ эВ/молекула; $\alpha_{dis}=355$ CAD, $Q_d=0.0508$ эВ/молекула

Влияние этих стадий на инициированное разрядом воспламенение в двигателе НССИ подробно изучалось в работе [215] (см. Главу 7), а влияние наносекундного разряда на протекание стадий холодного, голубого и горячего пламени в пропано-воздушной смеси для разных эквивалентных отношений подробно представлено в работе [176], (см. Главу 6). Видно, что концентрация C_3H_7OOH значительно падает с приближением к ВМТ: с величины $\sim 10^{-3}$ для углов $\alpha_{dis} = 310$ и 325 CAD, до величины $2 \cdot 10^{-8}$ при $\alpha_{dis} = 355$ CAD. Разложение C_3H_7OOH приводит к росту температуры в активированной зоне на стадии LTHR. Далее, ближе к ВМТ, энергия выделяется при разложении гидропероксида H_2O_2 на стадии ITHR, и $[H_2O_2]$ слабо зависит от угла инициации разряда, отставаясь в пределах $(1-2) \cdot 10^{-3}$; и наконец, при сгорании сингаза (представлено окислением CO) - на стадии НTHR. Эволюция тех же компонентов при режиме включения разряда $\alpha_{dis} = 338$ и 355 CAD показывает, что выделение тепла и рост температуры в активированной зоне объясняется только двумя кинетическими механизмами: выделением тепла на стадиях ITHR (2) и НTHR (3), которые определяются, в основном, реакциями, указанными в таблице 8.7. Поскольку C_3H_7OOH при температурах ~ 1000 К почти не образуется, то влияние его на ход температуры пренебрежимо мал. Благодаря выделению тепла на стадии LTHR (1) активированная зона воспламеняется раньше: 347 CAD, 349 CAD ($\alpha_{dis} = 310$ и 325 CAD) и 354.5, 364.8 ($\alpha_{dis} = 338$ и 355 CAD).

8.4 Распространение волны горения, инициируемое разрядом

8.4.1 Различные режимы горения

Как уже отмечалось при анализе эволюции температуры и давления при воспламенении для разных условий, по характеру осцилляций можно судить возникло или нет авто-воспламенение. Однако, развивается ли этот режим горения непосредственно перед фронтом волны горения, или около стенки цилиндра, сказать нельзя. Хотя горение в двигателе НССИ идеализируется как событие равномерного самовоспламенения сразу всей топливной смеси в цилиндре, в действительности же воспламенение происходит последовательно в течение короткого времени в разных пространственных точках по всей смеси [169]. Эти последовательные события воспламенения вызваны изменением условий перед фронтом волны горения, идущим от активированной разрядом зоны, за время распространения фронта. Далее рассматриваются три режима распространения волны горения: 1) дефлаграционное распространение пламени, 2) последовательное распространение волн авто-воспламенения в несгоревшем газе непосредственно перед фронтом, 3) распространение волны авто-воспламенения в несгоревшем газе, идущей от стенки в направлении основной волны горения.

Дефлаграционное распространение пламени

Для демонстрации типичной картины распространения дефлаграционной волны горения выбран случай, представленный на рисунке 8.13 для условий $\alpha_{dis}=355$ CAD, $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см, $Q_d=0.0254$ эВ/молекула. Профили температуры и давления вдоль радиуса цилиндра показаны на рисунке 8.20. Поскольку активация разрядом заканчивается в ВМТ, то давление в цилиндре достигает своего максимума: $P=44$ бар. Далее при нисходящем движении поршня давление падает, и оно одинаково по всему объему до момента $t=0.9$ мс. Как только в момент $t=1$ мс возникает воспламенение в активированной зоне, появляются волны давления, среднее давление остается близким к $P=40$ бар, хотя локально оно больше или меньше этой величины.

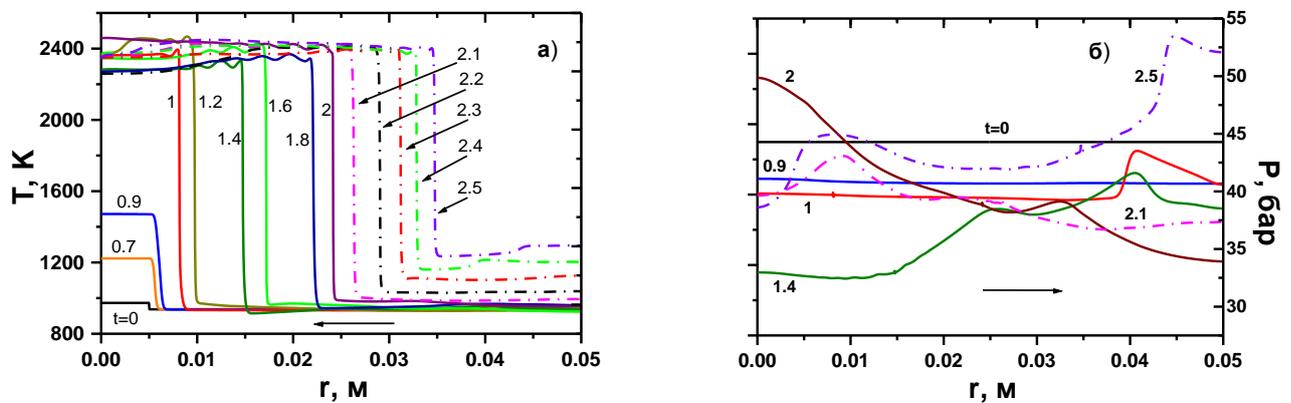


Рисунок 8.20. Зависимость температуры и давления от расстояния вдоль радиуса цилиндра двигателя. $\alpha_{dis}=355$ CAD. $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см, $Q_d=0.0254$ эВ/молекула, а) – профили температуры, б) – профили давления. Числа рядом с кривыми показывают момент времени в миллисекундах

По мере распространения волны горения, видимая скорость волны горения V_b увеличивается с 8 до 21 м/с. С увеличением объема камеры сгорания, волны давления ослабевают и давление падает. Однако для двигателя НСЦИ, параметры которого используются для моделирования, характерным давлением в случае оптимального сгорания вблизи ВМТ является давление $P \sim 80-100$ бар. Невысокое давление в рассматриваемом случае дефлаграционной волны приводит к низкой мощности и КПД.

Переход дефлаграционного горения в распространение волн авто-воспламенения в несгоревшем газе перед фронтом

Другой режим распространения волны горения (см. рисунок 8.21) возникает при увеличении энерговыклада, т.е. вместо $Q_d=0.0254$ эВ/молекула берется $Q_d=0.0381$ эВ/молекула при тех же значениях угла инициации разряда и параметров активированной зоны: $\alpha_{dis}=355$ CAD, $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см.

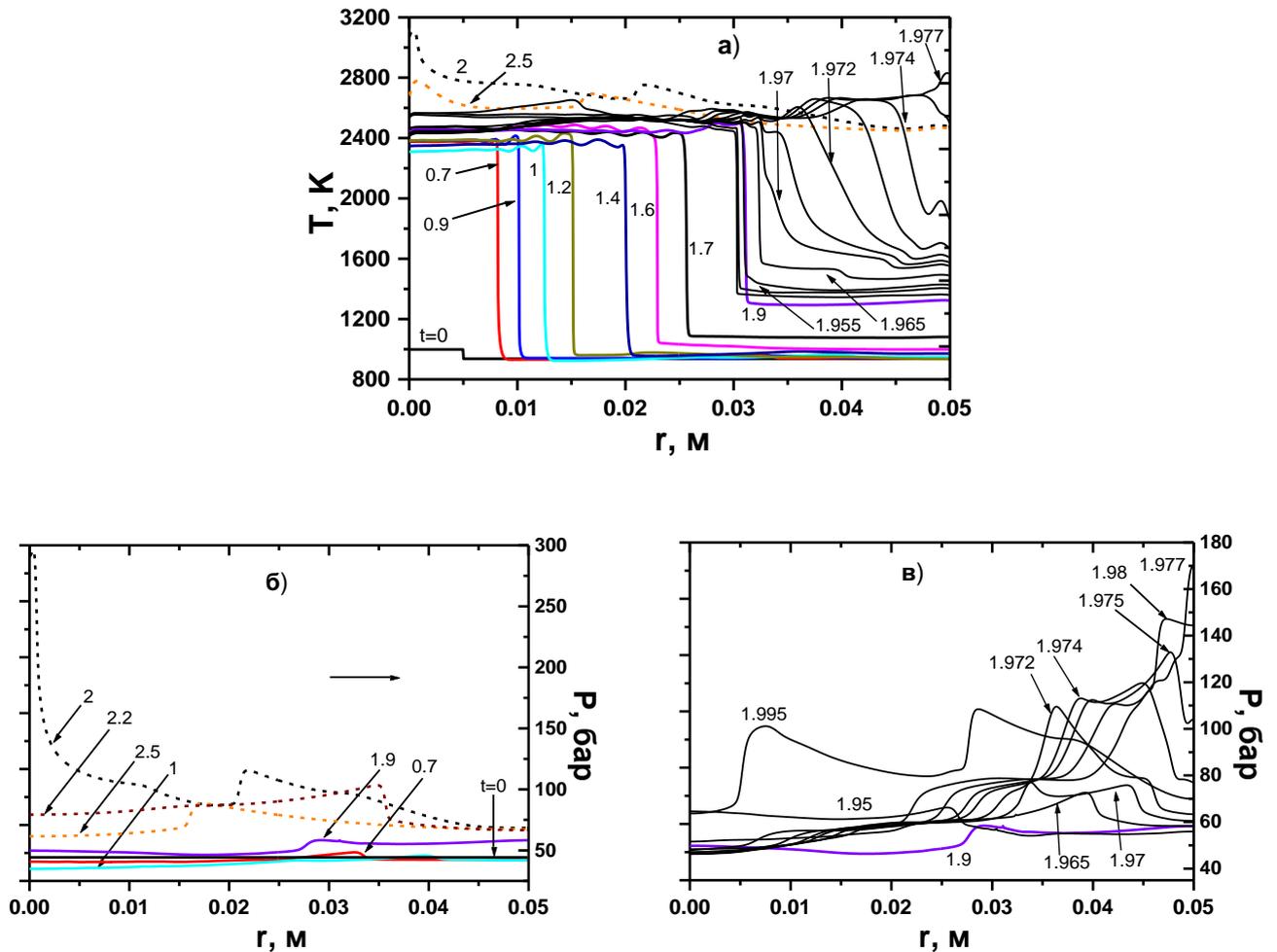


Рисунок 8.21 Зависимость температуры и давления от расстояния вдоль радиуса цилиндра двигателя. $\alpha_{\text{dis}}=355 \text{ CAD}$. $\delta=0.55$, $R_{\text{az}}=0.5 \text{ см}$, $Q_{\text{d}}=0.0381 \text{ эВ/молекула}$, а) – профили температуры, б) и в) - профили давления. Числа рядом с кривыми показывают момент времени в миллисекундах

На рисунке 8.13 видно, что для этого режима авто-воспламенение происходит в момент $t \sim 2$ мс. После воспламенения активированной зоны формируется волна горения, которая движется со скоростью 13 м/с. Волна горения поджимает газ перед фронтом, тормозится (замедляется) за счет роста давления перед фронтом. Поскольку время задержки воспламенения активированной разрядом зоны сократилось на 0.26 мс, давление в цилиндре от сжатия будет выше по сравнению с режимом $Q_{\text{d}}=0.0254 \text{ эВ/молекула}$ при нисходящем движении поршня. То, что давление выше, видно и на рисунке 8.22. С возникновением волны горения возникают осцилляции давления, среднее минимальное давление для случая $Q_{\text{d}}=0.0254 \text{ эВ/молекула}$ составляет 37 бар, а для случая $Q_{\text{d}}=0.0381 \text{ эВ/молекула}$ – 41 бар. При большем давлении в результате химических реакций несгоревший газ непосредственно перед фронтом нагревается быстрее на стадии ПНР (см. таблицу 8.7), это видно на рисунке 8.21а. По более горячему газу волна горения идет с большей скоростью, ускоряясь до 27 м/с. Затем волна практически останавливается в точке 0.0312 м и с

момента 1.955 мс за 22 мкс проходит расстояние до стенки со скоростью 1420 м/с в виде следующих друг за другом волн авто-воспламенения. Давление на стенке цилиндра достигает 170 бар (см. рисунок 8.21в), волна отражается и в момент $t=2$ мс давление в центре цилиндра достигает почти 300 бар, но через 0.5 мс давление выравнивается по всему объему и становится около 75 бар. Таким образом, дефлаграционный режим горения переходит в режим последовательного распространения волн авто-воспламенения.

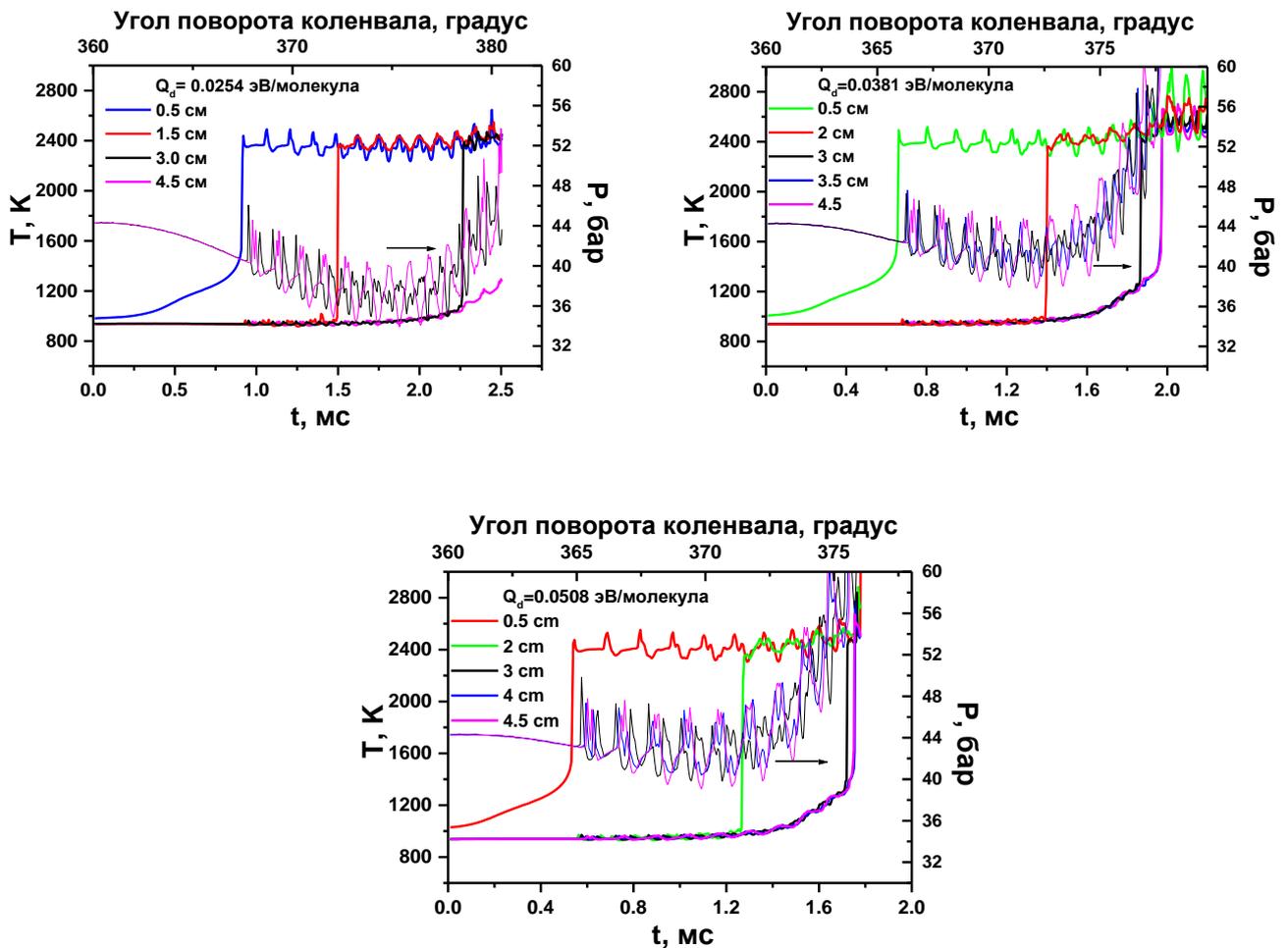


Рисунок 8.22 Зависимость температуры и давления (тонкие линии) от времени и угла поворота коленвала в разных точках вдоль радиуса цилиндра (0.5 см – активированная зона), для энергоклада в стримерный канал $Q_d=0.0254, 0.0381$ и 0.0508 эВ/молекула.

$$\alpha_{dis}=355 \text{ CAD. } \delta=0.55, R_{az}=0.5 \text{ см}$$

Режим распространения волны авто-воспламенения в несгоревшем газе, идущей от стенки в направлении основной волны горения

Если дальше увеличивать энергоклад в стримерный канал, т.е. $Q_d=0.0508$ эВ/молекула при тех же значениях угла инициации разряда и параметров активированной зоны: $\alpha_{dis}=355$ CAD, $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см, то авто-воспламенение возникает у стенки цилиндра. Для этих условий на рисунке 8.23 показаны профили температуры. После воспламенения активированной зоны в

момент $t=0.53$ мс (см. рисунок 8.23), скорость волны горения увеличивается с 17 м/с до 26 м/с, температура перед фронтом волны горения растет и у стенки достигает почти 1500 К при $t=1.74$ мс, далее волна тормозится в точке $r=0.032$ м. В это же время от стенки формируется волна горения, которая со скоростью ~ 1000 м/с идет навстречу основной волне. В момент взаимодействия двух фронтов давление на фронте волны авто-воспламенения достигает 228 бар, а через 20 мкс давление в центре возрастает до 270 бар. То, что волна авто-воспламенения формируется не от фронта дефлаграционной волны, а от стенки, объясняется тем, что воспламенение активированной зоны возникло ближе к ВМТ, давление в объеме еще близко к максимальному от сжатия поршнем, и при нисходящем движении поршня среднее минимальное давление перед фронтом выше, чем случае $Q_d=0.0381$ эВ/молекула: 43 бар, а не 41 бар (см. рисунок 8.22). В результате распределения волн давления по объему в случае $Q_d=0.0508$ эВ/молекула температура перед фронтом была ниже, чем у стенки. Поэтому у стенки авто-воспламенение произошло раньше.

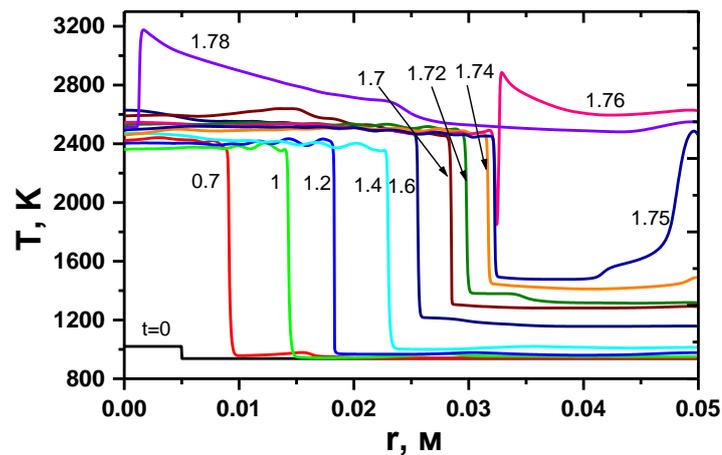


Рисунок 8.23 Зависимость температуры от расстояния вдоль радиуса цилиндра двигателя.

$\alpha_{dis}=355$ CAD. $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см, $Q_d=0.0508$ эВ/молекула.

Числа рядом с кривыми показывают момент времени в миллисекундах

Однако, авто-воспламенение при меньшем энергокладе может произойти, но при других значениях угла, при котором инициируется разряд, и при других значениях доли объема, занятой стримерными каналами, и радиуса активированной зоны. Например, если $\alpha_{dis}=325$ CAD, $\delta=0.24$, $R_{az}=0.75$ см, $Q_d=0.025$ эВ/молекула (энергокладе такой же, как для случая дефлаграционного горения при $\alpha_{dis}=355$ CAD, $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см (см. рисунок 8.20)). В этом случае развитие процесса горения происходит по другому сценарию. При инициации разрядом при меньшем угле и большем радиусе активированной зоны, смесь сначала воспламеняется в активированной зоне сразу за ВМТ

($\Delta\alpha=0.45^\circ$, рисунок 8.10), возникает дефлаграционная волна горения, которая распространяясь, поджигает газ перед фронтом (см. рисунок 8.24а).

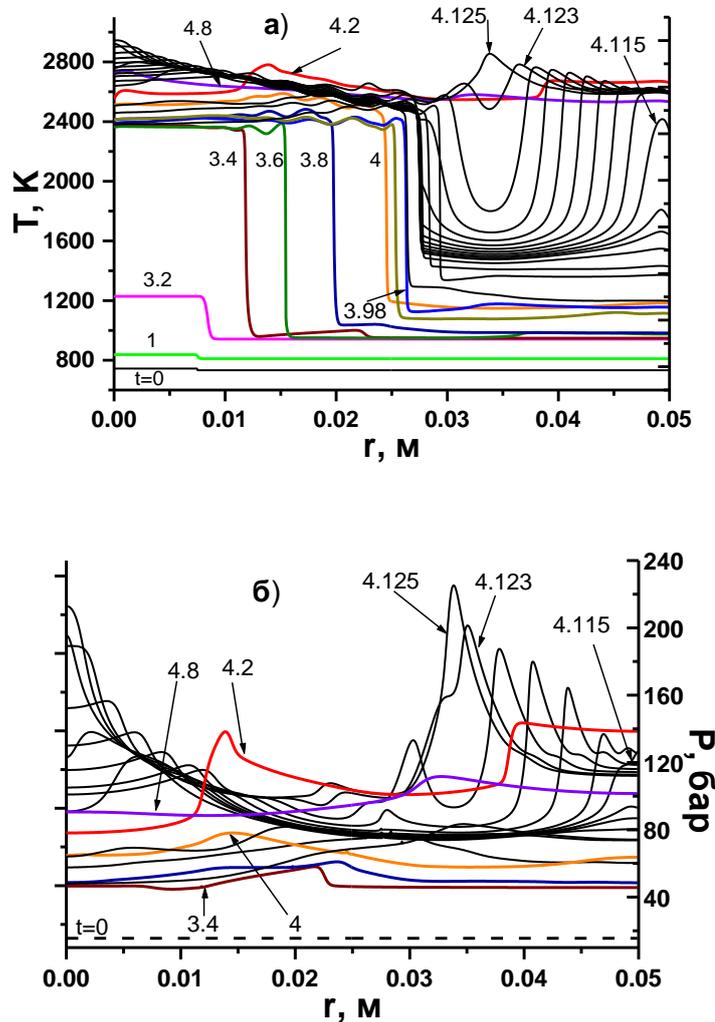


Рисунок 8.24 Зависимость температуры и давления от расстояния вдоль радиуса цилиндра двигателя. $\alpha_{dis}=325$ CAD. $\delta=0.24$, $R_{az}=0.75$ см, $Q_d=0.025$ эВ/молекула, а) – профили температуры, б) - профили давления. Числа рядом с кривыми показывают момент времени в миллисекундах

На рисунке 8.10 видно, что сначала давление поднимается до 44 бар, и до момента 3.3 мс температура в активированной зоне растет. Как только происходит воспламенение активированной зоны, давление в объеме цилиндра меняется, но в целом, растет, хотя поршень движется вниз (см. рисунок 8.24б). Видимая скорость волны горения меняется со временем от 18 м/с при $t=3.4$ мс до 24 м/с при $t=4$ мс за счет роста температуры газа перед фронтом из-за химических реакций (см. рисунок 8.9а, точки 3.5 см и 4.5 см). Потом фронт волны горения замедляется на расстоянии около 2.5 см от оси цилиндра (рисунок 8.24а), сжимая газ перед фронтом. Давление (80 бар) в точке торможения фронта становится почти одинаковым справа и слева от него. Однако за счет колебания давления в объеме, в некоторых точках давление и

температура растут, особенно у стенки, за счет химических процессов, происходящих на стадиях ITNR и NTNR. Как только температура у стенки цилиндра достигает 1600 К, смесь воспламеняется и от стенки начинает двигаться волна авто-воспламенения со скоростью 1650 м/с навстречу дефлаграционной волне горения, которая тоже движется со средней скоростью 44 м/с. Между двумя волнами образуется щель, пока эти две волны не провзаимодействуют в момент $t=4.125$ мс, что приводит к росту давления до 220 бар. К моменту $t=4.8$ мс температура и давление по радиусу цилиндра выравниваются, становясь ~ 2600 К и 100 бар.

8.4.2 Сравнение режимов распространения волны горения для разных моментов инициации разряда

В данном разделе приводится сравнение различных режимов распространения волны горения для четырех моментов инициации разряда, указанных в таблице 8.1. Обобщающие графики для всех исследуемых значений энерго вкладов Q_d приведены на рисунке 8.25 для $\delta=0.24$, $R_{az}=0.75$ см и $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см. Зеленым цветом отмечена область, где, с точки зрения термодинамических (КПД) и мощностных характеристик двигателя, желательно, чтобы произошло основное выделение тепла [3,169], т.е. в диапазоне углов не дальше 10 CAD после ВМТ. Авто-воспламенение до ВМТ приводит к отрицательной работе поршня. Чем дальше от ВМТ происходит авто-воспламенение, тем меньше осцилляции давления. Однако, одним из недостатков позднего времени сгорания является то, что это приводит к термодинамическим потерям, поскольку имеется меньший объем расширения, доступный для использования рабочего потенциала отходящих газов. В нашем рассмотрении - это воспламенение всего объема, что обеспечивает полное сгорание топлива. Из рисунка 8.25 следует, что авто-воспламенение в оптимальном диапазоне углов происходит при инициации разряда задолго до ВМТ ($\alpha_{dis}=310,325, 338$ CAD) для всех энерго вкладов в стримерный канал, которые рассматриваются в данной задаче, т.е. $Q_d=0.01-0.08$ эВ/молекула.

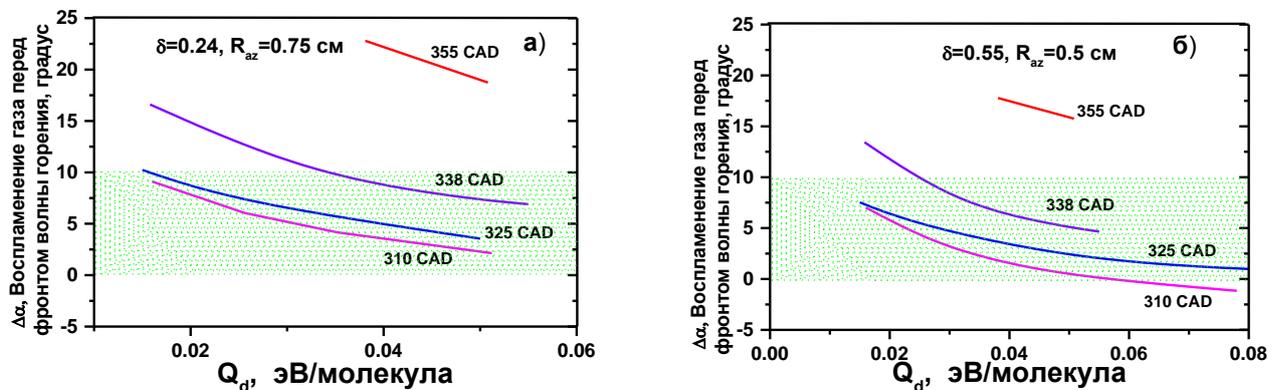


Рисунок 8.25 Зависимость времени авто-воспламенения газа перед фронтом волны горения относительно ВМТ (0 градусов) от энерго вклада в стримерный канал для разных углов инициации разряда. а) $\delta=0.24$, $R_{az}=0.75$ см, б) $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см

Анализ режимов горения всего объема в диапазоне углов поворота коленвала от 300 до 400 CAD показывает, что если воспламенение активированной зоны происходит до 5 CAD за ВМТ, то авто-воспламенение, скорее всего, произойдет от стенки. Если активированная зона воспламеняется дальше 5 CAD за ВМТ, то в зависимости от времени задержки воспламенения относительно ВМТ, будут развиваться два сценария: распространение волн авто-воспламенения непосредственно от фронта волны горения к стенке цилиндра или дефлаграционное горение без авто-воспламенения. Время задержки воспламенения зависит от энерговклада в канал стримера, угла, при котором инициализируется разряд, и параметров активированной зоны: ее радиуса и доли объема, обработанной разрядом.

Причина такого поведения объясняется величиной давления, которое определяется сжатием (расширением) при движении поршня и волнами давления, возникшими после воспламенения активированной разрядом зоны. Повышение локального давления приводит к ускорению химических реакций на стадии ИГНР, и, как следствие, к росту температуры. Из-за роста давления перед фронтом, волна горения замедляется, из-за роста температуры перед фронтом – ускоряется. От соотношения давления и температуры зависит место формирования волны авто-воспламенения: от стенки или от фронта. В наших расчетах за время задержки воспламенения активированной зоны, перед температурным фронтом, а затем и перед фронтом пламени, создается естественное тепловое распределение, что способствует последовательному, более растянутому воспламенению.

Поскольку около ВМТ давление от сжатия максимально, а производная $dP/d\alpha$ - минимальна (α - угол поворота коленвала), то времени, в течение которого у стенки давление остается высоким, достаточно для возникновения волны авто-воспламенения. Как только начинается быстрое расширение газа за счет движения поршня вниз, давление за счет сжатия падает, а величина $dP/d\alpha$ становится значительно больше, давление у стенки меняется быстро и времени на развитие авто-воспламенения недостаточно. Быстрое расширение газа за счет движения поршня при этих более поздних углах поворота коленчатого вала теперь сильнее противодействует повышению давления, связанному со сгоранием. Перед фронтом волны горения рост температуры происходит не только за счет химических реакций, ускоренных локальным ростом давления, но и за счет теплопроводности. Уменьшение градиента температуры на фронте пламени (температурное сглаживание) приводит к росту скорости распространения пламени, которое зависит от степени повышения температуры в несгоревшей смеси по мере протекания в ней предшествующих химических реакций. И до определенной величины $dP/d\alpha$, около фронта может возникнуть волна авто-воспламенения. При дальнейшем расширении газа при нисходящем

движении поршня уже не складываются подходящие условия для развития авто-воспламенения около фронта, и волна движется в дефлаграционном режиме.

В рассматриваемых условиях для $\phi=0.7$ $dP/d\alpha=0.32$ на первых 5 градусах за ВМТ, и $dP/d\alpha=0.922$ на следующих 5 градусах. Стоит сказать, что для более бедной смеси, авто-воспламенение у стенки может возникнуть для меньших углов после ВМТ, т.к. в бедной смеси время задержки воспламенения больше, и для ее воспламенения давление должно меняться медленно. Для более богатой смеси авто-воспламенение у стенки может возникнуть на больших углах, чем в наших условиях, т.к. смесь успеет воспламениться при более быстро меняющемся давлении в результате расширения. Это еще раз подчеркивает важную роль переменного давления от сжатия при решении задачи горения в двигателе НСЦИ. В работе [414] также связали осцилляции давления и возникновение авто-воспламенения перед фронтом в смеси водород-воздух. Однако, расчет сделан для закрытого объема постоянной величины, что существенно меняет сценарий развития распространения волны горения, который может привести к детонации.

Следует отметить, что результаты моделирования, приведенные в этой главе, получены на основе расчетов с адиабатической стенкой. Если учитывать охлаждение и то, что стенка поддерживается при фиксированной температуре, то в зависимости от условий, авто-воспламенение у стенки может и не возникнуть, или возникнет на стадии LTHR, т.е. при низких температурах.

Особенности химической кинетики в режиме распространения волны авто-воспламенения

Для понимания формирования волн авто-воспламенения, ниже приводятся профили концентраций основных компонентов на стадиях ITHR и НTHR (см. таблицу 8.7) для случая формирования волны авто-воспламенения от стенки цилиндра при $\alpha_{dis}=338$ CAD, $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см, $Q_d=0.0316$ эВ/молекула. На рисунке 8.26 показаны профили температуры, давления и числа Маха. Профиль числа Маха дан в момент $t=2.725$ мс, когда волна авто-воспламенения, движущаяся со скоростью 1470 м/с от стенки, взаимодействует с дефлаграционной волной, которая до момента остановки двигалась со скоростью 27 м/с. Несмотря на большую скорость волны авто-воспламенения, максимальное значения числа Маха равно 0.4, что говорит о том, что детонационной волны нет. Иногда такой режим называют переходом в детонацию. Но, поскольку в камере сгорания давление быстро меняется, возникновение детонации – очень редкий случай. Но стук в двигателе возможен от сильных колебаний давления. На рисунке 8.26 фронт волны горения замедляется на расстоянии 2.8 см от оси цилиндра, сжимая газ перед фронтом, где давление и температура растут, особенно у стенки, за счет химических процессов, происходящих на стадиях ITHR и НTHR. Перед началом формирования волны авто-воспламенения давление у стенки

достигает 80 бар, а температура - 1532 К. По мере распространения, давление на фронте волны авто-воспламенения достигает 170 бар. Образующиеся после столкновения двух фронтов волны давления на оси цилиндра достигают значения 475 бар, но через 50 мкс давление падает, и среднее давление в объеме становится ~ 100 бар.

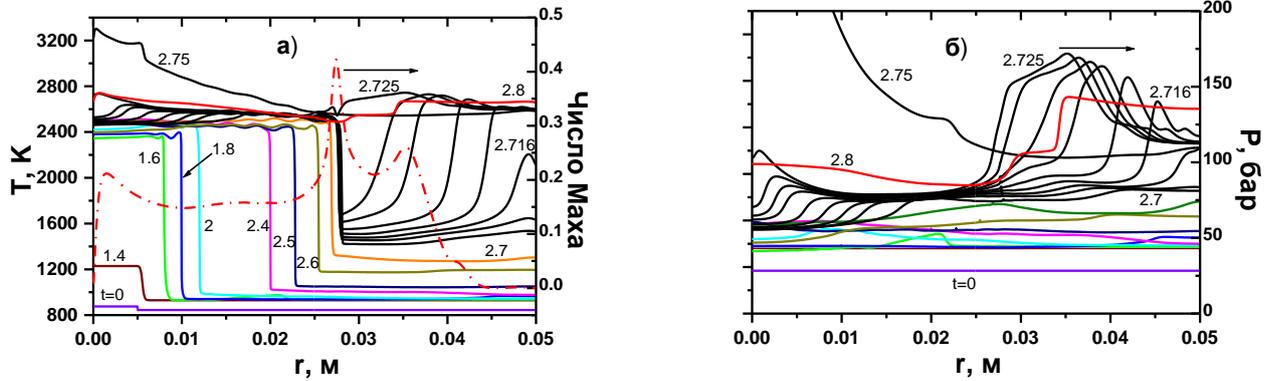


Рисунок 8.26 Зависимость температуры, числа Маха и давления от расстояния вдоль радиуса цилиндра. $\alpha_{\text{dis}}=338$ CAD. $\delta=0.55$, $R_{\text{az}}=0.5$ см, $Q_d=0.0316$ эВ/молекула, а) – профили температуры, б) – профили давления. Числа рядом с кривыми показывают момент времени в миллисекундах

Изменение концентраций компонентов H_2O_2 , OH , CO , CO_2 , CH_2O и C_3H_8 в процессе горения показано на рисунке 8.27. Пока дефлаграционная волна горения распространяется, перед фронтом $[\text{H}_2\text{O}_2]$ к моменту 2.5 мс увеличивается до $1.4 \cdot 10^{-3}$ мольных долей, и $[\text{CO}]$ к моменту 2.7 мс – до $1.83 \cdot 10^{-2}$. С ростом температуры H_2O_2 начинает разлагаться с выделением тепла и образованием OH (стадия I THR). В промежутке между фронтом и стенкой мольная доля H_2O_2 падает в десятки раз, а концентрация OH возрастает на 4 порядка. Это приводит к окислению CO и H_2 с образованием H_2O и CO_2 и дальнейшему выделению тепла (стадия II THR). Видно, что как только волна авто-воспламенения начинает распространяться от стенки, мольная доля CO за фронтом (у стенки) падает в 6 раз. У CO_2 ситуация обратная: в сгоревшей части за фронтом волны авто-воспламенения она выше - $\sim 8\%$, а перед фронтом - 0.5% . Еще два рисунка показывают, как происходит сгорание промежуточных углеводородов (формальдегида) и топлива (пропан). Таким образом, как только происходит авто-воспламенение области между фронтом основной волны горения и стенкой, все топливо сгорает.

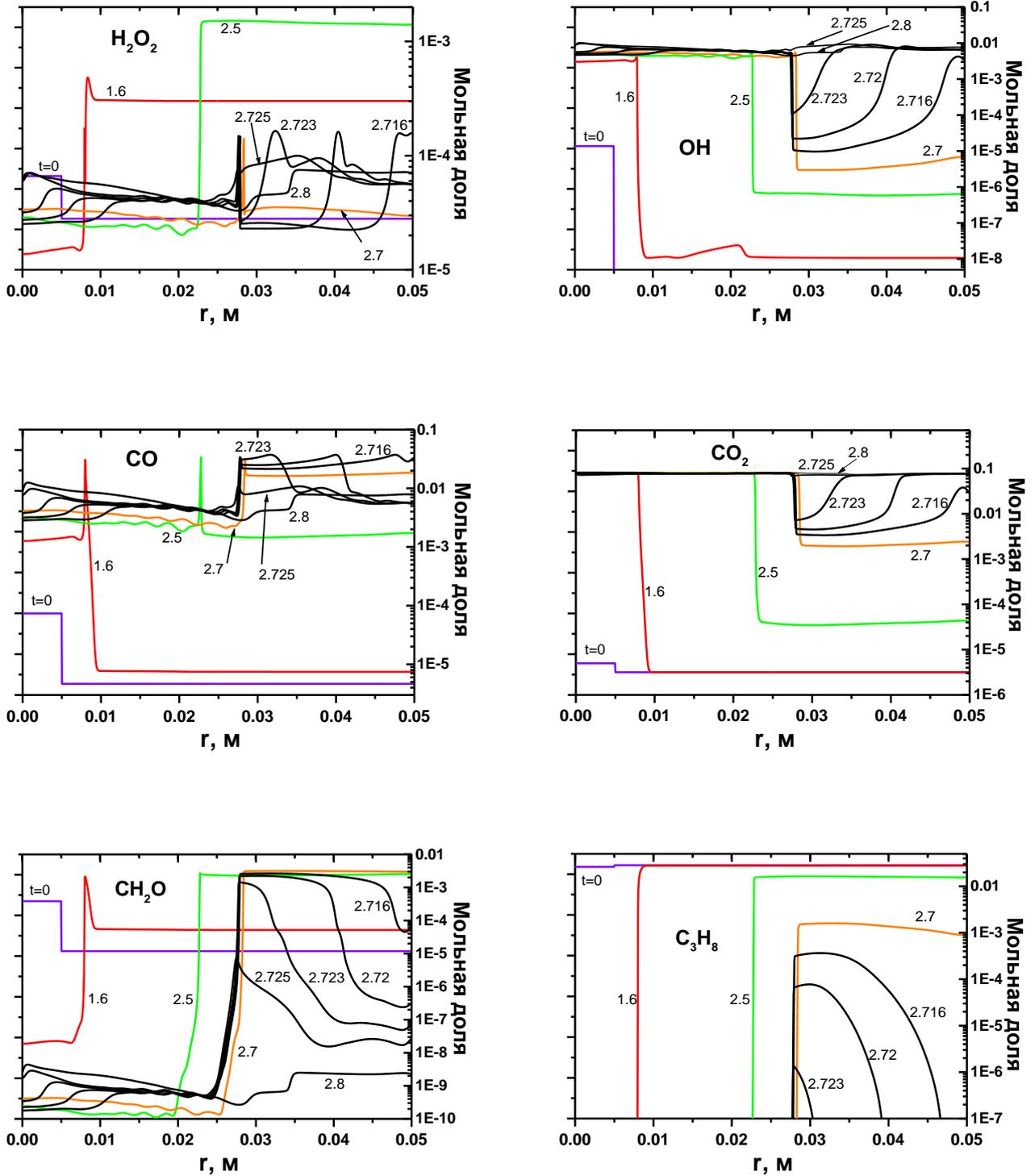


Рисунок 8.27 Профили мольных долей компонентов вдоль радиуса цилиндра двигателя. $\alpha_{dis}=338$ CAD. $\delta=0.55$, $R_{az}=0.5$ см, $Q_d=0.0316$ эВ/молекула.
Числа рядом с кривыми показывают момент времени в миллисекундах.

8.4 Выводы по главе 8

Проведено моделирование распространения волны горения, которая формируется в результате воздействия филаментированным импульсно-периодическим наносекундным разрядом на смесь, которая без разряда в результате сжатия в компрессионном двигателе (двигатель НСЦИ) не воспламеняется. Разряд типа высокочастотной короны в течение короткого времени активировал небольшую область смеси при определенном угле поворота коленвала на стадии сжатия в цилиндре двигателя.

Предложен оригинальный подход к оценке температуры и состава смеси в области, активированной разрядом. В модели был учтен многоимпульсный и многоканальный характер разряда. Плотности химически активных частиц, образующихся при распространении стримера, находились из расчета динамики распространения положительного стримера, используя двумерную осесимметричную модель. Состав и температура в активированной зоне усреднялись с учетом доли объема, которую занимали стримерные каналы. Полученные состав и температура в активированной зоне были начальными условиями для моделирования распространения волны горения вдоль радиуса цилиндра в 1D приближении. Расчеты проводились с использованием системы уравнений Навье-Стокса с многокомпонентной диффузией и специальными членами в правой части уравнений, отвечающими за сжатие вдоль оси цилиндра (имитация реального изменения давления в цилиндре при сжатии поршнем).

Расчеты проведены для бедной пропано-воздушной смеси (коэффициент избытка топлива $\phi=0.7$), для которой характерно наличие трех стадий выделения тепла: стадия низкотемпературного выделения тепла LTHR (low temperature heat release), стадия выделения тепла на промежуточных температурах ITHR (intermediate temperature heat release) и стадия выделения тепла при высоких температурах HTHR (high temperature heat release). Показано, что задержка времени воспламенения активированной зоны зависит от величины удельного энерговклада в стримерный канал, радиуса и доли объема активированной области, обработанной разрядом, и от момента инициации разряда по отношению к ВМТ (верхней мертвой точке). Эффективность активации разрядом связана с ускорением начала стадии LTHR и стадии ITHR, и их более быстрому прохождению. Разряд приводит к незначительному нагреву активированной зоны ($\Delta T \sim 25-180^\circ$) и образованию химически активных компонентов, в основном атомов О. Атомы О, которые образуют промежуточные долгоживущие компоненты - гидропероксиды, способствующие воспламенению, играют решающую роль в иницировании горения по сравнению с нагревом газа.

Рассмотрены причины возникновения различных сценариев горения: 1) дефлаграционное распространение пламени, 2) переход дефлаграционного горения в последовательное

распространение волн авто-воспламенения в несгоревшем газе перед фронтом, 3) режим распространения волны авто-воспламенения в несгоревшем газе, идущей от стенки в направлении основной волны горения. Наличие у топливной смеси стадии ИТНР значительно влияет на развитие авто-воспламенения. Приведены профили температуры, давления и концентраций ключевых компонентов вдоль радиуса цилиндра. Причина того или иного сценария горения объясняется величиной давления, которое определяется сжатием (расширением) при движении поршня и волнами давления, возникшими после воспламенения активированной разрядом зоны. Повышение локального давления приводит к ускорению химических реакций на стадиях ИТНР и НТНР и, как следствие, к росту температуры. Из-за роста давления перед фронтом волна горения замедляется, из-за роста температуры перед фронтом – ускоряется. От соотношения давления и температуры зависит место формирования волны авто-воспламенения: от стенки или от фронта. Важным моментом для организации горения в гибридном двигателе является то, что при инициации разрядом часть смеси поджигается волной горения, а часть – за счет контролируемого стадией ИТНР авто-воспламенения. При этом основная часть выделения тепла должна приходиться на времена, соответствующие 10 градусов за ВМТ. Это позволит снизить скорость роста давления в НССИ двигателе по сравнению с тем, как если бы вся смесь в цилиндре само-воспламенилась.

Приведены зависимости времени задержки воспламенения активированной разрядом зоны и времени авто-воспламенения всего объема камеры сгорания от удельного энерговклада в стримерный канал для разных значений радиуса и долей объема активированной зоны, обработанной высокочастотным коронным разрядом. Выявлено, что нельзя рассматривать влияние энерговклада отдельно от структуры активированной зоны, созданной стримерными каналами. Показано, что воспламенение активированной разрядом зоны и авто-воспламенение происходят в оптимальном диапазоне углов поворота коленвала, если разряд инициируется задолго до ВМТ ($\alpha_{dis}=310,325,338$ CAD) для всех энерговкладов в стримерный канал, которые рассматриваются в данной задаче, т.е. $Q_d=0.01-0.08$ эВ/молекула. И чем ближе к ВМТ возникает авто-воспламенение, тем больше амплитуда колебания давления.

Решая уравнения Навье-Стокса с внешним давлением (имитация движения поршня), можно более точно определить оптимальные пределы воспламенения активированной зоны и возникновения авто-воспламенения, т.к. более быстрое расширение горючей смеси при более позднем времени сгорания вызывает более высокие темпы снижения давления, противодействуя значительному повышению давления из-за самовоспламенения. При постоянном объеме в задаче горения в двигателе НССИ или ДВС нельзя получить адекватные характеристики, такие, как пределы оптимального сгорания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе получены следующие основные результаты.

1. Создана математическая и численная модель газофазного химического реактора для удаления или конверсии токсичных примесей с помощью наносекундного стримерного разряда, учитывающая дискретность подвода энергии, как по времени, так и по пространству. Модель успешно применена для описания большого числа экспериментов в реакторах различной конфигурации с разрядами стримерного типа.
2. На основе модели газофазного химического реактора для удаления токсичных примесей получены новые результаты:
 - 1) впервые построена кинетическая химическая модель конверсии NO_x в продуктах сгорания дизельного двигателя, содержащих в качестве добавок C_2H_4 и C_3H_6 . Выявлено, что при одной и той же температуре пропилен в большей степени способствует уменьшению концентрации оксидов азота в процессе очистки, чем этилен, благодаря дополнительному образованию различных радикалов углеводородов, которые реагируют с NO . Радикал HO_2 является ключевым компонентом в уменьшении концентрации NO в присутствии C_2H_4 и C_3H_6 . Было обнаружено, что оптимально использовать C_3H_6 , тогда при 100% конверсии NO затраты будут приблизительно в 3 раза меньше, чем без добавки C_3H_6 . Степень удаления NO зависела от концентрации C_2H_4 и C_3H_6 и температуры смеси. Было учтено влияние температуры на некоторые характеристики стримерного разряда. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными по конверсии NO , NO_x , C_2H_4 и C_3H_6 . Модель газофазного химического реактора позволяет проводить оптимизацию процессов в газовой фазе, то есть выбирать тип углеводородной добавки, величину ее концентрации в зависимости от состава газа и температуры, оптимизировать частотный режим и удельный энергозатрат за импульс.
 - 2) Впервые показана важная роль возбужденных молекул азота на разложение нафталина в биогазе разного состава; показано, что в условиях высоких электрических полей необходимо учитывать ион-молекулярные, электрон-ионные реакции и диссоциативную рекомбинацию, как дополнительный источник важных нейтральных компонентов для разложения нафталина. Однако, достаточно приближенного подхода к учету реакций с участием заряженных частиц (процессы ионно-молекулярных реакций и электрон-ионной рекомбинации считались бесконечно быстрыми и давали вклад в G-факторы наработки различных компонентов). При таком подходе энергетическая эффективность удаления нафталина близка к той, что получена на основе более детального подхода, т.е. с рассмотрением плазмохимической кинетики с участием ионов и электронов. Результаты

моделирования удаления нафталина в чистом азоте и нескольких смесях на основе азота, включая биогаз, находятся в разумном согласии с экспериментальными данными.

- 3) Проведено сравнительное моделирование удаления NO_x и SO_x из воздуха и продуктов сгорания, инициированного коронным или диэлектрическим барьерным разрядом. Представлены различия процесса очистки в импульсных коронных и барьерных разрядах. Изучено, как меняется кинетика удаления NO в присутствии SO_2 , или кинетика удаления CH_2O в присутствии NO . Даны рекомендации, в каких смесях и для каких примесей лучше использовать каждый из исследованных разрядов. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными по энергетической эффективности удаления токсичных примесей.
3. Впервые рассмотрено влияние наносекундного разряда на отрицательный температурный коэффициент скорости окисления и многостадийное воспламенение пропано-воздушной смеси. В результате моделирования впервые было показано, что разряд не подавляет, а стимулирует развитие и увеличивает интенсивность холодного пламени. Он резко сокращает время задержки воспламенения холодного пламени (изотермическую стадию окисления) - более чем на 2 порядка, и уменьшает полное время индукции более чем на порядок. Разряд способствует быстрому образованию промежуточных долгоживущих пропилопероксидных радикалов $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ и гидропероксида $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$ в больших концентрациях, а затем частичному высвобождению химической энтальпии вследствие разложения органических гидропероксидов ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$, CH_3OOH , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$).
4. Впервые показано, что при воздействии разряда отрицательный температурный коэффициент (ОТК) полной скорости окисления смеси пропан-воздух уменьшается (вплоть до исчезновения) и его проявление (величина отклонения времени индукции от монотонного поведения в зависимости от начальной температуры смеси) заметно снижается. Это зависит от удельного энерговклада и связано с частичной заменой химического кинетического механизма в области ОТК, а именно: включением низкотемпературного механизма разветвления цепи вследствие большой концентрации $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ и ступенчатого повышения температуры (стимуляция стадии холодного пламени). К этим реакциям добавляются реакции теплового механизма через простые разветвления за счет радикалов O , H , OH . Таким воздействием топливно-воздушная смесь переводится в диапазон температур, где высокотемпературный механизм окисления реализуется с более высокой скоростью, т.к. температура смеси на несколько десятков градусов выше по сравнению со случаем самовоспламенения. Топливо начинает быстрее потребляться.
5. Создана модель химического реактора сжатия с инициацией горения с помощью неравновесной плазмы наносекундного разряда. Предложен оригинальный способ описания

воздействия через активацию разрядом потока небольшой массы газа, инжектируемую через специальный порт. Модель химического реактора сжатия с включением системы физико-химических процессов, описывающих активацию топливно-воздушной смеси внешним источником, важна для организации процесса горения таким образом, чтобы получить заданные характеристики (температура, давление, мощность) и состав продуктов сгорания. Также источником химически активных частиц от внешнего источника может быть определенное легкоразлагаемое вещество.

6. Предложен новый способ организации горения в цилиндре компрессионного двигателя с помощью селективного воздействия электрического разряда типа высокочастотной короны. Разряд, который включается при определенном угле поворота коленвала, воздействует на смесь в течение короткого времени (несколько градусов поворота коленвала). Момент воздействия определяется началом стадий низкотемпературного выделения тепла (стадия холодного пламени) или выделения тепла при промежуточных температурах (стадия голубого пламени). Разряд непосредственно смесь не воспламеняет, а лишь подталкивает начало этих стадий и способствует более быстрому их протеканию, в большей степени благодаря диссоциации молекул топлива и окислителя, а не нагреву области воздействия. Выявлен кинетический механизм селективного воздействия разряда. Было установлено, что оптимальным временем инициации разряда является время непосредственно перед началом разложения основного органического гидропероксида (в случае смеси пропан-воздух, это C_3H_7OOH) на стадии низкотемпературного выделения тепла. В результате удается ликвидировать пропуски пламени в рабочем цикле и стабилизировать воспламенение.
7. Впервые показано, что импульсный наносекундный коронный разряд может быть использован в качестве промотора воспламенения обедненной топливной смеси в компрессионном двигателе. При этом, при определенной организации горения, можно сократить количество CO и несгоревших углеводородов в выхлопе и не увеличить значительно концентрацию NO_x (за счет нетермических NO_x , наработанных разрядом) по сравнению с термическими NO_x . Это зависит от удельного энергозатрата в стример и момента инициации разряда относительно ВМТ (верхней мертвой точки) с учетом расположения стадий низкотемпературного выделения тепла, LTHR, и выделения тепла при промежуточных температурах, ITHR.
8. Впервые предложен подход к оценке температуры и состава в области, активированной коронным высокочастотным разрядом. Рассмотрен многоимпульсный и многоканальный характер разряда. Расчеты показали, что необходимо учитывать изменение состава смеси в стримерном канале при прохождении через него каждого последующего стримера. Это приводит к значительному увеличению концентрации органических гидропероксидов, образующихся при взаимодействии атомов O, наработанных разрядом, с пропаном. Конечная

температура в стримерном канале практически не зависит от метода расчета: с учетом изменения состава от импульса к импульсу или без учета. Метод расчета не влияет на скорость волны горения.

9. Показано, что высокочастотный коронный разряд инициирует горение и различные режимы распространения волны горения (дефлаграционное распространение пламени и переход к авто-воспламенению) в первоначально невоспламеняющейся вследствие сжатия смеси. Моделирование проводилось на основании решения уравнений Навье-Стокса с учетом сжатия (имитация реального изменения давления в цилиндре без разряда, распространение волны горения рассматривалось вдоль радиуса цилиндра). Время задержки воспламенения активированной разрядом зоны зависит от величины удельного энерговклада в стримерный канал, радиуса и доли объема активированной области, обработанной разрядом, и от момента инициации разряда с учетом проявления в смеси многостадийного воспламенения. Развитие того или иного сценария горения объясняется изменением физико-химических характеристик среды при выделении энергии перед фронтом волны горения, обусловленным величиной давления, которое определяется сжатием (расширением) при движении поршня и волнами давления, возникшими после воспламенения активированной разрядом зоны. Значительное влияние разряда на воспламенение и режим распространения волны горения объясняется стимуляцией кинетического механизма окисления при низких и промежуточных температурах. Выявлено, что необходимо рассматривать влияние удельного энерговклада в стримерный канал на воспламенение и распространение волны горения с учетом неоднородного заполнения активированной зоны стримерными каналами.
10. Создан комплекс, состоящий из базы данных химических реакций (более 2500) для более, чем 200 компонентов, и программного комплекса, как инструмент для решения широкого круга задач для целей конверсии, окисления и горения с возможной инициацией наносекундным стримерным разрядом. Система реакций собрана с целью описания процессов в смесях воздуха с углеводородами, такими как CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_3H_6 , CH_3CHO . Включены процессы, как между нейтральными компонентами, так и с участием заряженных частиц. Химическая кинетика описывается в диапазоне температур 300-7000 К и давлений 0.05 – 150 бар. Такой комплекс позволяет создавать кинетические схемы для разных задач с возможностью анализа важности тех или иных процессов. Эти кинетические схемы были проверены при решении различных физических задач, а также на соответствие результатам, полученных в конкретных экспериментах.

В частности, в задаче об эмиссии оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру сгорания газотурбинной установки (ГТУ) было показано, что оптимальный выбор условий работы камеры сгорания ГТУ позволяет получить содержание NO_x в продуктах

сгорания на уровне нескольких ppm. Этот результат сравним и даже ниже уровня выбросов NO_x для лучших мировых образцов газотурбинных установок.

В задаче о хеми-ионизации в пламенах смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2$ в условиях воспламенения, инициируемого мощным лазерным излучением, в рамках разработанной кинетической модели, удалось объяснить экспериментальные данные по концентрации электронов на фронте пламени и по частоте столкновения между электронами и нейтральными частицами в горячей зоне. Изменение частоты столкновений почти на порядок по сравнению частотой в начальной смеси говорит об изменении состава смеси, что является хорошим методом диагностики для идентификации наличия горения. Абсолютные и относительные значения концентрации электронов для стехиометрической метано-воздушной смеси приблизительно на порядок меньше, чем для метано-кислородной смеси. CH_2O на протяжении почти всего времени индукции остается основным продуктом окисления. Анализ излучающих состояний показывает, что, видимо, излучение возбужденных состояний формальдегида (CH_2O^*) и формила (HCO^*) приводит к голубому свечению волны неполного сгорания (предпламенное состояние).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность Железняку М.Б. за те основы, которые были заложены при совместной работе над задачами в области плазмохимии.

Автор благодарит своих коллег и соавторов: Амирова Р.Х., Битюрин В.А., Бочарова А.Н., Добровольскую А.С., Найдиса Г.В. и Попова Н.А. за плодотворное сотрудничество, полезные обсуждения, конструктивные советы, всестороннюю поддержку и постоянное внимание.

Приложение А

Ведущие реакции, определяющие поведение многостадийного воспламенения и отрицательного температурного коэффициента в смеси пропан-воздух [176]

Константы скорости в единицах: см³/мол/с/кал, $k=A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/RT)$

No	Reaction	A	n	E _a	Ref.
1	O ₂ +C ₃ H ₈ → HO ₂ +iso-C ₃ H ₇	3.97E+13		4.77E+04	[279]
1a	HO ₂ +iso-C ₃ H ₇ → O ₂ +C ₃ H ₈	1.00E+10	0	0.00E+00	[277], a
2	O ₂ +C ₃ H ₈ → HO ₂ +n-C ₃ H ₇	3.97E+13	0	5.09E+04	[279]
2a	HO ₂ +n-C ₃ H ₇ → O ₂ +C ₃ H ₈	1.00E+10	0	3.47E+03	[277], a
3	HO ₂ +iso-C ₃ H ₇ → CH ₃ CHO+CH ₃ +OH	2.41E+13	0	0.00E+00	[279]
4	HO ₂ +n-C ₃ H ₇ → OH+n-C ₃ H ₇ O	2.41E+13	0	0.00E+00	[279]
5	O ₂ +n-C ₃ H ₇ → n-C ₃ H ₇ O ₂	4.82E+36	-8.23	5.17E+03	[279, 415]
5a	n-C ₃ H ₇ O ₂ → O ₂ +n-C ₃ H ₇	4.37E+18	-1	3.70E+04	[126]
6	O ₂ +iso-C ₃ H ₇ → i-C ₃ H ₇ O ₂	1.84E+45	-11.1	6.54E+03	[279, 415]
6a	i-C ₃ H ₇ O ₂ → O ₂ +iso-C ₃ H ₇	4.37E+18	-1	3.70E+04	[126]
7	C ₃ H ₈ +i-C ₃ H ₇ O ₂ → C ₃ H ₇ OOH+n-C ₃ H ₇	3.20E+11	0	1.49E+04	[126], b
7a	C ₃ H ₇ OOH+n-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ +i-C ₃ H ₇ O ₂	2.00E+10	0	1.50E+04	[126], b
8	C ₃ H ₈ +n-C ₃ H ₇ O ₂ → C ₃ H ₇ OOH+iso-C ₃ H ₇	3.20E+11	0	1.49E+04	[126], b
8a	C ₃ H ₇ OOH+iso-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ +n-C ₃ H ₇ O ₂	2.00E+10	0	1.50E+04	[126], b
9	C ₃ H ₇ OOH → OH+i-C ₃ H ₇ O	1.60E+15	0	3.99E+04	[279]
9a	OH+i-C ₃ H ₇ O → C ₃ H ₇ OOH	1.00E+11	0	0.00E+00	[126]
10	C ₃ H ₇ OOH → OH+n-C ₃ H ₇ O	1.60E+15	0	3.99E+04	[279]
10a	OH+n-C ₃ H ₇ O → C ₃ H ₇ OOH	1.00E+11	0	0.00E+00	[126]
11	O ₂ +C ₂ H ₅ → OH+CH ₃ CHO	6.03E+10	0	6.86E+03	[279]
11a	OH+CH ₃ CHO → O ₂ +C ₂ H ₅	6.03E+09	0	7.95E+04	[279]
12	O ₂ +C ₂ H ₅ O → CH ₃ CHO+HO ₂	1.82E+11	0	1.84E+03	[126]
12a	CH ₃ CHO+HO ₂ → O ₂ +C ₂ H ₅ O	4.68E+09	0	3.00E+04	[126]
13	O ₂ +CH ₃ CHO → HO ₂ +CH ₃ CO	1.00E+12	0	3.90E+04	[251]
13a	HO ₂ +CH ₃ CO → O ₂ +CH ₃ CHO	5.30E+10	0	0.00E+00	[251]
14	O+CH ₃ CHO → OH+CH ₃ CO	5.00E+12	0	1.79E+03	[279]
14a	OH+CH ₃ CO → O+CH ₃ CHO	6.00E+11	0	1.80E+04	[251]
15	HO ₂ +CH ₃ CHO → H ₂ O ₂ +CH ₃ CO	3.00E+12	0	1.19E+04	[279]
15a	H ₂ O ₂ +CH ₃ CO → HO ₂ +CH ₃ CHO	1.81E+11	0	8.23E+03	[279]
16	OH+CH ₃ CHO → H ₂ O+CH ₃ CO	3.37E+12	0	-6.16E+02	[279]
16a	H ₂ O+CH ₃ CO → OH+CH ₃ CHO	2.90E+12	0	3.50E+04	[251]
17	O ₂ +CH ₃ CHCH → CHO+CH ₃ CHO	4.34E+12	0	0.00E+00	[279]
18	CH ₃ CHO+n-C ₃ H ₇ O ₂ → CH ₃ CO+C ₃ H ₇ OOH	1.15E+11	0	1.00E+04	[126]
18a	CH ₃ CO+C ₃ H ₇ OOH → CH ₃ CHO+n-C ₃ H ₇ O ₂	2.51E+10	0	1.01E+04	[126]
19	CH ₃ CHO+i-C ₃ H ₇ O ₂ → CH ₃ CO+C ₃ H ₇ OOH	1.15E+11	0	1.00E+04	[126]
19a	CH ₃ CO+C ₃ H ₇ OOH → CH ₃ CHO+i-C ₃ H ₇ O ₂	2.51E+10	0	1.01E+04	[126]
20	CH ₃ O ₂ +CH ₃ CHO → CH ₃ CO+CH ₃ OOH	6.00E+11	0	1.50E+04	[251]
20a	CH ₃ CO+CH ₃ OOH → CH ₃ O ₂ +CH ₃ CHO	6.80E+11	0	1.80E+04	[251]
21	CH ₃ O ₂ +i-C ₃ H ₇ O ₂ → CH ₃ O+i-C ₃ H ₇ O+O ₂	3.07E+09	0	0.00E+00	[279], f
22	CH ₃ O ₂ +n-C ₃ H ₇ O ₂ → CH ₃ OH+C ₂ H ₅ CHO+O ₂	3.07E+09	0	0.00E+00	[279], f
23	C ₂ H ₅ O ₂ +i-C ₃ H ₇ O ₂ → C ₂ H ₅ O+i-C ₃ H ₇ O+O ₂	3.07E+09	0	0.00E+00	[279], f
24	C ₂ H ₅ O ₂ +n-C ₃ H ₇ O ₂ → C ₂ H ₅ OH+C ₂ H ₅ CHO+O ₂	3.07E+09	0	0.00E+00	[279], f
25	i-C ₃ H ₇ O ₂ +i-C ₃ H ₇ O ₂ → O ₂ +i-C ₃ H ₇ O+i-C ₃ H ₇ O	1.20E+09	0	7.60E+02	[279]
26	CH ₃ O ₂ +C ₂ H ₅ O ₂ → O ₂ +CH ₃ OH+CH ₃ CHO	4.44E+10	0	0.00E+00	[277]
27	CH ₃ O ₂ +C ₂ H ₅ O ₂ → O ₂ +CH ₃ O+C ₂ H ₅ O	1.00E+11	0	0.00E+00	[277]
28	iso-C ₃ H ₇ +i-C ₃ H ₇ O ₂ → i-C ₃ H ₇ O+i-C ₃ H ₇ O	3.80E+12	0	-1.20E+03	[126]
28a	i-C ₃ H ₇ O+i-C ₃ H ₇ O → iso-C ₃ H ₇ +i-C ₃ H ₇ O ₂	2.00E+10	0	0.00E+00	[126]
29	n-C ₃ H ₇ +n-C ₃ H ₇ O ₂ → n-C ₃ H ₇ O+n-C ₃ H ₇ O	3.80E+12	0	-1.20E+03	[126]
29a	n-C ₃ H ₇ O+n-C ₃ H ₇ O → n-C ₃ H ₇ +n-C ₃ H ₇ O ₂	2.00E+10	0	0.00E+00	[126]

30	$\text{CH}_3\text{CO}_3+\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	6.30E+11	0	8.50E+03	[251]
30a	$\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3+\text{CH}_3\text{CHO}$	1.80E+10	0	1.05E+04	[251]
31	$\text{O}_2+\text{CH}_3+\text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2+\text{M}$	7.08E+15	0	-1.10E+03	[126]
31a	$\text{CH}_3\text{O}_2+\text{M} \rightarrow \text{O}_2+\text{CH}_3+\text{M}$	3.63E+16	0	2.65E+04	[126]
32	$\text{C}_3\text{H}_8+\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH}+\text{n-C}_3\text{H}_7$	3.20E+11	0	1.49E+04	[126], <i>b</i>
32a	$\text{CH}_3\text{OOH}+\text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8+\text{CH}_3\text{O}_2$	2.00E+10	0	1.50E+04	[126], <i>b</i>
33	$\text{C}_3\text{H}_8+\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH}+\text{iso-C}_3\text{H}_7$	3.20E+11	0	1.49E+04	[126], <i>b</i>
33a	$\text{CH}_3\text{OOH}+\text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8+\text{CH}_3\text{O}_2$	2.00E+10	0	1.50E+04	[126], <i>b</i>
34	$\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{OH}+\text{CH}_3\text{O}$	4.00E+15	0	4.29E+04	[279]
34a	$\text{OH}+\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH}$	1.00E+11	0	0.00E+00	[126]
35	$\text{HO}_2+\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2+\text{iso-C}_3\text{H}_7$	1.93E+04	2	1.39E+04	[279], <i>c</i>
35a	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{HO}_2+\text{C}_3\text{H}_8$	2.89E+02	2.83	4.05E+03	[279]
36	$\text{HO}_2+\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2+\text{n-C}_3\text{H}_7$	9.52E+04	2.55	1.65E+04	[279], <i>c</i>
36a	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{HO}_2+\text{C}_3\text{H}_8$	1.87E+04	2.11	2.57E+03	[279]
37	$\text{OH}+\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2\text{O}+\text{n-C}_3\text{H}_7$	5.39E+06	2	4.51E+02	[279]
38	$\text{OH}+\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2\text{O}+\text{iso-C}_3\text{H}_7$	2.60E+06	2	-4.63E+02	[279]
39	$\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}+\text{n-C}_3\text{H}_7$	8.67E+11	0	6.47E+03	[279], <i>d</i>
39a	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}+\text{C}_3\text{H}_8$	1.45E+01	3.1	8.94E+03	[279]
40	$\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}+\text{iso-C}_3\text{H}_7$	2.90E+11	0	4.57E+03	[279], <i>d</i>
40a	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}+\text{C}_3\text{H}_8$	1.45E+01	3.1	1.03E+04	[279]
41	$\text{C}_3\text{H}_8+\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}+\text{n-C}_3\text{H}_7$	3.20E+11	0	1.49E+04	[126], <i>b</i>
41a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}+\text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8+\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	2.00E+10	0	1.50E+04	[126], <i>b</i>
42	$\text{C}_3\text{H}_8+\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}+\text{iso-C}_3\text{H}_7$	3.20E+11	0	1.49E+04	[126], <i>b</i>
42a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}+\text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8+\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	2.00E+10	0	1.50E+04	[126], <i>b</i>
43	$\text{H}+\text{O}_2+\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{HO}_2+\text{C}_3\text{H}_8$	1.22E+20	-1.3	0.00E+00	[275], <i>e</i>
43a	$\text{HO}_2+\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}+\text{O}_2+\text{C}_3\text{H}_8$	7.36E+20	-3	4.84E+04	[275]
44	$\text{O}_2+\text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{HO}_2+\text{C}_3\text{H}_6$	2.00E+10	0	-2.57E+03	[275]
44a	$\text{HO}_2+\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{O}_2+\text{iso-C}_3\text{H}_7$	2.00E+11	0	1.75E+04	[126]
45	$\text{O}_2+\text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{HO}_2+\text{C}_3\text{H}_6$	3.70E+16	-1.63	3.42E+03	[279]
45a	$\text{HO}_2+\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{O}_2+\text{n-C}_3\text{H}_7$	2.00E+11	0	1.75E+04	[126]
46	$\text{CH}_2\text{O}+\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \rightarrow \text{CHO}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$	1.29E+11	0	9.00E+03	[126]
46a	$\text{CHO}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}+\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$	2.51E+10	0	1.01E+04	[126]
47	$\text{CH}_2\text{O}+\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \rightarrow \text{CHO}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$	1.29E+11	0	9.00E+03	[126]
47a	$\text{CHO}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}+\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$	2.51E+10	0	1.01E+04	[126]
48	$\text{HO}_2+\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2+\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$	1.02E+13	0	0.00E+00	[279]
48a	$\text{O}_2+\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH} \rightarrow \text{HO}_2+\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$	3.02E+12	0	3.90E+04	[126]
49	$\text{HO}_2+\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2+\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$	1.02E+13	0	0.00E+00	[279]
49a	$\text{O}_2+\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH} \rightarrow \text{HO}_2+\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$	3.02E+12	0	3.90E+04	[126]
50	$\text{HO}_2+\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2+\text{CH}_3\text{OOH}$	2.11E+10	0	-3.64E+03	[279]
50a	$\text{O}_2+\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{HO}_2+\text{CH}_3\text{O}_2$	3.02E+12	0	3.90E+04	[126]
51	$\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_3\text{O}$	3.80E+12	0	-1.20E+03	[126]
51a	$\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3+\text{CH}_3\text{O}_2$	2.00E+10	0	0.00E+00	[126]
52	$\text{C}_3\text{H}_6+\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2+\text{CH}_3\text{OOH}$	1.99E+12	0	1.71E+04	[279]
52a	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2+\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6+\text{CH}_3\text{O}_2$	2.00E+10	0	1.50E+04	[126]
53	$\text{OH}+\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{O}_2$	1.08E+12	0	-4.38E+02	[275]
53a	$\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}+\text{CH}_3\text{OOH}$	1.90E+11	0.246	2.85E+04	[275]
54	$\text{O}_2+\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	7.62E+38	-9.22	5.23E+03	[279, 415]
54a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2+\text{C}_2\text{H}_5$	4.37E+18	-1	3.70E+04	[126]
55	$\text{HO}_2+\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2+\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$	9.71E+10	0	-2.50E+03	[126]
55a	$\text{O}_2+\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} \rightarrow \text{HO}_2+\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	3.00E+12	0	3.90E+04	[126]
56	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} \rightarrow \text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	4.00E+15	0	4.30E+04	[279]
56a	$\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$	1.00E+11	0	0.00E+00	[126]
57	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5$	5.01E+13	0	1.56E+04	[279]
58	$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O} \rightarrow \text{H}+\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$	2.00E+14	0	2.15E+04	[279]
59	$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O} \rightarrow \text{CH}_3+\text{CH}_3\text{CHO}$	1.00E+15	0	1.75E+04	[279]
60	$\text{OH}+\text{OH}+\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2+\text{M}$	2.38E+19	-0.8	0.00E+00	[279]

60a	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	1.20E+17	0	4.56E+04	[279]
61	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	3.24E+13	0	0.00E+00	[126]
61a	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3$	2.00E+10	0	0.00E+00	[126]
62	$\text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	1.05E+12	0	1.42E+04	[279]
63	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.75E+12	0	3.18E+02	[279]
63a	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.80E+13	0	3.28E+04	[279]
64	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CHO}$	3.43E+09	1.18	-4.48E+02	[130]
64a	$\text{H}_2\text{O} + \text{CHO} \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	8.00E+07	1.5	2.82E+04	[130]
65	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.32E+11	0	-1.19E+03	[279]
	T < 800 K				
	T > 800 K	1.87E+12	0	1.54E+03	[279]
65a	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HO}_2$	5.42E+13	0	3.97E+04	[279]
66	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CHO}$	1.00E+12	0	8.00E+03	[279]
66a	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CHO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	1.02E+11	0	6.93E+03	[279]
67	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	1.00E+12	0	5.00E+03	[126]
67a	$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	1.32E+11	0	1.37E+04	[126]
68	$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	6.60E+10	0	2.60E+03	[279]
68a	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	1.30E+11	0	3.22E+04	[126]
69	$n\text{-C}_3\text{H}_7 + n\text{-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$	1.69E+12	0	0.00E+00	[279]
70	$\text{iso-C}_3\text{H}_7 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$	2.11E+14	-0.7	0.00E+00	[279]
71	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{iso-C}_3\text{H}_7$	1.30E+06	2.4	4.48E+03	[279]
71a	$\text{H}_2 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{H} + \text{C}_3\text{H}_8$	3.49E+01	3.28	8.68E+03	[279]
72	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + n\text{-C}_3\text{H}_7$	1.32E+06	2.54	6.77E+03	[279]
72a	$\text{H}_2 + n\text{-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{H} + \text{C}_3\text{H}_8$	1.81E+03	2.84	9.15E+03	[279]
73	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	1.50E+14	0	1.00E+03	[279]
73a	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$	1.60E+12	0	3.76E+04	[251]
74	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	1.20E+14	-0.35	-2.25E+02	[275]
74a	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$	3.46E+16	-0.72	1.65E+04	[275]
75	$\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{O}$	8.43E+13	0	0.00E+00	[279]
75a	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{CH}_3$	1.50E+15	0	6.82E+04	[251]
76	$\text{CHO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	6.60E+11	1	0.00E+00	[251]
76a	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CHO} + \text{CH}_3$	1.20E+16	0	8.15E+04	[251]
77	$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_4 + n\text{-C}_3\text{H}_7$	9.04E-01	3.65	7.15E+03	[279]
77a	$\text{CH}_4 + n\text{-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8$	2.41E-02	4.02	1.09E+04	[279]
78	$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{iso-C}_3\text{H}_7$	1.51E+00	3.46	5.48E+03	[279]
78a	$\text{CH}_4 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8$	7.24E-04	4.4	1.08E+04	[279]
79	$n\text{-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	1.20E+13	0	3.03E+04	[279]
79a	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7$	3.31E+11	0	7.72E+03	[279]
80	$\text{iso-C}_3\text{H}_7 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	1.60E+13	0	3.58E+04	[279]
80a	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{iso-C}_3\text{H}_7$	1.30E+13	0	1.56E+03	[279]
81	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	1.75E+13	0	-3.97E+02	[279]
81a	$\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{HO}_2$	2.23E+13	0	5.27E+04	[279]
82	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3.01E+13	0	1.72E+03	[279]
82a	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$	5.49E+12	0	5.75E+04	[251]
83	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3.35E+04	2.42	-1.93E+03	[275]
83a	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	9.96E+05	2.28	1.44E+04	[275]
84	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.89E+13	0	-4.97E+02	[279]
84a	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	4.65E+12	0	7.41E+04	[279]
85	$\text{O} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{OH} + n\text{-C}_3\text{H}_7$	3.71E+06	2.4	5.05E+03	[279]
86	$\text{O} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{OH} + \text{iso-C}_3\text{H}_7$	5.49E+05	2.5	3.14E+03	[279]

a: обратная константа скорости была взята на 2 порядка ниже, чем в [277], потому что прямая константа скорости в [277] на 2 порядка выше, чем в [279], взятой в этой работе, однако константа равновесия одинакова.

b: константы скорости взяты по аналогии с константой скорости для C_3H_6 .

c: константа скорости увеличивается в 2 раза в рамках неопределенности 10, согласно указанной ссылке.

d: константа скорости увеличивается в 2 раза в рамках неопределенности 5, согласно указанной ссылке.

e: константа скорости берется по аналогии с константой скорости для $k(\text{CH}_4) = k(\text{N}_2) \cdot 4.62$ согласно [130].

f: продукты взяты из [277].

Приложение Б

Схема реакций для C₂H₄ и C₃H₆ с радикалом OH при конверсии NO [114]Константы скорости в единицах: см³/молекула/с/К, $k=A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/T)$

OH + C ₂ H ₄ ⇒ C ₂ H ₄ OH	$k = 1.65 \cdot 10^{-12} \exp(483/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[279]
C ₂ H ₄ OH + O ₂ ⇒ O ₂ C ₂ H ₄ OH	$k = 4.7 \cdot 10^{-13} \exp(553/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[365, 366]
C ₂ H ₄ OH ⇒ CH ₃ + CH ₂ O	$k = 1.0 \cdot 10^9 \exp(-8662/T) \text{ с}^{-1}$	[366]
CH ₃ + O ₂ + M ⇒ CH ₃ O ₂ + M	$k = 1.6 \cdot 10^{-22} T^{-3.3} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$	[279]
NO + CH ₃ O ₂ ⇒ CH ₃ ONO ₂	$k = 2.05 \cdot 10^{-14} \exp(180/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[279]
NO + CH ₃ O ₂ ⇒ CH ₃ O + NO ₂	$k = 4.2 \cdot 10^{-12} \exp(180/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[279]
CH ₃ O + NO ⇒ CH ₂ O + HNO	$k = 1.53 \cdot 10^{-10} T^{-0.6} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[279]
CH ₃ O + NO + M ⇒ CH ₃ ONO + M	$k = 7.31 \cdot 10^{-21} T^{-3.5} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$	[279]
CH ₃ O + NO ⇒ CH ₃ ONO	$k = 1.1 \cdot 10^{-9} T^{-0.6} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[279]
CH ₃ ONO + M ⇒ CH ₂ O + HNO + M	$k = 1.18 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[279]
NO + O ₂ C ₂ H ₄ OH ⇒ NO ₂ + OC ₂ H ₄ OH	$k = 9.0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[279]
OC ₂ H ₄ OH ⇒ CH ₂ O + CH ₂ OH	$k^* = 1.56 \cdot 10^{14} \exp(-7225/T) \text{ с}^{-1}$	[365,364]
OC ₂ H ₄ OH + O ₂ ⇒ OHCH ₂ CHO + HO ₂	$k^* = 8.4 \cdot 10^{-6} \exp(-7225/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[365]
OH + C ₃ H ₆ ⇒ CH ₃ CHCH ₂ OH	$k = 3.15 \cdot 10^{-12} \exp(504/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[365]
OH + C ₃ H ₆ ⇒ CH ₃ CH(OH)CH ₂	$k = 1.7 \cdot 10^{-12} \exp(504/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[365]
CH ₃ CHCH ₂ OH + O ₂ ⇒ CH ₃ CH(OO)CH ₂ OH	$k = 1.16 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[365]
CH ₃ CH(OH)CH ₂ + O ₂ ⇒ CH ₃ CH(OH)CH ₂ OO	$k = 3.92 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[365]
CH ₃ CH(OO)CH ₂ OH + NO ⇒ CH ₃ CH(O)CH ₂ OH + NO ₂	$k = 2.65 \cdot 10^{-12} \exp(360/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[365]
⇒ CH ₃ CH(ONO ₂)CH ₂ OH	$k = 4.59 \cdot 10^{-14} \exp(360/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[365]
CH ₃ CH(OH)CH ₂ OO + NO ⇒ CH ₃ CH(OH)CH ₂ O + NO ₂	$k = 2.66 \cdot 10^{-12} \exp(360/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[365]
⇒ CH ₃ CH(OH)CH ₂ ONO ₂	$k = 4.05 \cdot 10^{-14} \exp(360/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[365]
CH ₃ CH(O)CH ₂ OH ⇒ CH ₂ OH + CH ₃ CHO	$k^* = 1.96 \cdot 10^{14} \exp(-6415/T) \text{ с}^{-1}$	[365]
CH ₃ CH(O)CH ₂ OH + O ₂ ⇒ CH ₃ C(O)CH ₂ OH + HO ₂	$k = 1.5 \cdot 10^{-14} \exp(-200/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[365]
CH ₃ CH(OH)CH ₂ O ⇒ CH ₃ CHOH + CH ₂ O	$k^* = 1.72 \cdot 10^{14} \exp(-5406/T) \text{ с}^{-1}$	[364]
CH ₃ CH(OH)CH ₂ O + O ₂ ⇒ CH ₃ CH(OH)CHO + HO ₂	$k = 6.0 \cdot 10^{-14} \exp(-550/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	[365]

*Константа скорости была построена в соответствии с рекомендациями в ссылочных документах.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, индексируемых в Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК

1. Железняк М.Б., Филимонова Е.А. Моделирование газофазного химического реактора на основе импульсного стримерного разряда для удаления токсичных примесей. Часть I // Теплофизика высоких температур. 1998. Т.36. №3. С.374-379.
2. Железняк М.Б., Филимонова Е.А. Моделирование газофазного химического реактора на основе импульсного стримерного разряда для удаления токсичных примесей // Теплофизика высоких температур. 1998. Т.36. №4. С.557-564.
3. Filimonova E.A., Amirov R.H., Kim H.T. and Park I.H. Comparative modelling of NO_x and SO₂ removal from pollutant gases by using pulsed corona and silent discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. P.1716-1727.
4. Филимонова Е.А., Амиров Р.Х., Ким Х.Т., Парк И.Х. Моделирование конверсии оксидов азота в выхлопе дизельного двигателя, обработанного барьерным разрядом // Химическая физика. 2000. Т.19. №. 9. С.75-82.
5. Филимонова Е.А., Амиров Р.Х. Моделирование конверсии этилена, инициируемой стримерной короной в потоке воздуха // Физика плазмы. 2001. Т.27. №8. С.750-756.
6. Filimonova E.A., Kim Y., Hong S.H., and Song Y.H. Multiparametric investigation on NO_x removal from simulated diesel exhaust with hydrocarbons by pulsed corona discharge // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P.2795-2807.
7. Bocharov A.N., Bityurin V.A., Filimonova E.A., Klimov A.I. Numerical study of plasma assisted mixing and combustion in non- premixed flows // 42 AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition. AIAA Paper. 2004. P. 12423-12434.
8. Bityurin V.A., Bocharov A.N., Filimonova E.A. Effects of nitrogen oxide on ignition of non-premixed system // Collection of Technical Papers - 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition. AIAA Paper 2006-1218. 2006. P. 14807-14811.
9. Bityurin V.A., Filimonova E.A. and Naidis G.V. Mechanisms of conversion of heavy hydrocarbons in biogas initiated by pulsed corona discharges / In: Plasma Assisted Decontamination of Biological and Chemical Agents, NATO ASI Series, Ed. by S.Gucery and V. Smirnov, Springer, 2008. P.135-142.
10. Bityurin V.A., Filimonova E.A., Naidis G.V. Simulation of naphthalene conversion in biogas initiated by pulsed corona discharges // IEEE Transactions on Plasma Science. 2009. V.37. № 6. Part 1. P. 911-919.
11. Filimonova E.A. and Naidis G.V. Effect of gas mixture composition on tar removal process in a pulsed corona discharge reactor // J. of Physics: Conference Series. 2010. V. 257. 012018.
12. Гордин К.А., Масленников В.М., Филимонова Е.А. Оценка уровня эмиссии оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру сгорания газотурбинной установки // Теплофизика высоких температур. 2013. Т. 51. №6. С. 937-944.
13. Artem'ev K.B., Kazantsev S.Yu., Kononov N.G., Kossyi I.A., Malykh N.I., Popov N.A., Tarasova N.M., Filimonova E.A., Firsov K.N. Nonequilibrium plasma accompanying the ignition of methane-oxygen mixtures // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V.46. 055201.
14. Фирсов А.А., Исаенков Ю.И., Крупский М.Г., Рудаков В.Ю., Филимонова Е.А., Яранцев Д.А., Леонов С.Б. Неравновесная инициация объемного горения в двигателе внутреннего

- сгорания: моделирование и постановка эксперимента // Компьютерные исследования и моделирование. 2014. Т. 6. № 6. С. 911–922.
15. Filimonova E.A. Discharge effect on the negative temperature coefficient behaviour and multistage ignition in C_3H_8 -air mixture // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V. 48. 015201.
 16. Artem'ev K.V., Berezhetskaya N.K., Kazantsev S.Yu., Kononov N.G., Kossyi I.A., Popov N.A., Tarasova N.M., Filimonova E.A., Firsov K.N. Fast combustion waves and chemi-ionization processes in a flame initiated by a powerful local plasma source in a closed reactor // *Philosophical Transactions Royal Society A.* 2015. V. 373. 20140334.
 17. Filimonova E., Bocharov A. Bityurin V. Influence of a non-equilibrium discharge impact on the low temperature combustion stage in the HCCI engine // *Fuel.* 2018. V. 228. С.309-322.
 18. Dobrovolskaya A., Filimonova E., Bityurin V., Bocharov A., Klyuchnikov N. Different numerical approaches for simulation of combustion wave initiation by electrical discharge // *AIP Conference Proceedings.* 2018. V. 1978(1).470074.
 19. Dobrovolskaya A.S., Filimonova E.A., Bityurin V.A., Bocharov A.N. Numerical study of combustion-wave propagation initiated by non-equilibrium discharge // *J. of Physics. Conference Series.* 2019. V.1147. 012054.
 20. Filimonova E.A., Bocharov A.N., Dobrovolskaya A.S., Bityurin V.A. Influence of nanoseconds pulsed discharges on the composition of intermediate and final combustion products in the HCCI engine // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2019. V.39. № 3. P. 683-694.
 21. Filimonova E.A., Dobrovolskaya A.S., Bocharov A.N., Bityurin V.A., Naidis G.V. Formation of combustion wave in lean propane-air mixture with a non-uniform chemical reactivity initiated by nanosecond streamer discharges in the HCCI engine // *Combustion and Flame.* 2020. V.215. P. 401-416.

Книги

1. Amirov R.H., Filimonova E.A. and Zhelezniak M.B. Modeling of NO_x , SO_2 , VOC removal by pulsed corona and dielectric barrier discharge / Chapter in the book: *Advances in Plasma Physics Research, Volume I*, Edited by Francois Gerard. – India: Nova Science Pub Inc, 2001-06. P.207-254. ISBN 10 1560729465, ISBN 13 9781560729464.
2. Bityurin V.A., Bocharov A.N. and Filimonova E.A. Simulation of the physical and chemical processes in the chemical compression reactor / In: *Combustion and atmospheric pollution*, Edited by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. – M.: Torus Press Ltd., 2003. P.188-191. ISBN 5-94588-021-3.
3. Filimonova E.A. and Zhelezniak M.B. Formation and removal of toxic impurities in the automobile exhaust gases / In: *Combustion and atmospheric pollution*, Edited by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. – M.: Torus Press Ltd., 2003. P.483-488. ISBN 5-94588-021-3.
4. Amirov R.H., Filimonova E.A. Modeling of NO_x , VOC, SO_2 removal and ozone synthesis by streamer discharges / Chapter in book: *Recent Developments in Applied Electrostatics*, Edited by: S. Keping and Yu Gefei. - Imprint Elsevier Science: Elsevier Ltd, 2004. P.108-111. ISBN: 978-0-08-044584-7.
5. Амиров Р.Х., Филимонова Е.А. Плазменно-каталитическая очистка выброса дизельного двигателя от оксидов азота. / В: *Энциклопедия низкотемпературной плазмы под ред. Ю.А.Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова, том VIII-1 «Химия низкотемпературной плазмы»*, - М.: Янус-К. 2005. С.502-556. ISBN 5-8037-0310-9.

6. Битюрин В.А., Бочаров А.Н., Филимонова Е.А. Влияние электрического разряда на многостадийность воспламенения: химическая кинетика и практическое применение / В: Энциклопедия низкотемпературной плазмы, серия Б, т. IX-4 "Магнитоплазменная аэродинамика", под ред. В.А. Битюрина и В.Е. Фортова. - М.: Янус-К, 2014. С. 229-240. ISBN 978-5-8037-0619-9.
7. Bityurin V.A. and Filimonova E.A. Plasma-assisted mechanism of multystage self-ignition onset / In the book: Transient combustion and detonation phenomena: fundamentals and applications, Edited by G.D. Roy and S.M. Frolov, - M: Torus Press, 2014. P. 83-89. ISBN 978-5-94588-149-5.

Тезисы докладов

1. Железняк М.Б., Филимонова Е.А. Использование импульсного стримерного разряда для удаления оксидов азота из продуктов сгорания углеводородных топлив // В: Физика низкотемпературной плазмы (ФНТП). Материалы конференции. Часть 3. Петрозаводск. 1995. С.352-354.
2. Amirov R.H., Filimonova E.A., Zhelezniak M.B. Chemical kinetics model of ozone synthesis and SO₂/NO_x removal by streamer corona // In: Proc. of the XII Int. Conf. on Gas Discharges and Their Applications. Greifswald, Germany, 1997. V.1. P.386-389.
3. Филимонова Е.А., Амиров Р.Н. Моделирование конверсии оксидов азота в барьерном разряде // В: Физика низкотемпературной плазмы (ФНТП). Материалы конференции. Петрозаводск, 1998. С.555-559.
4. Filimonova E.A., Amirov R.H., Kim H.T. Comparative simulation of efficiency of pulsed corona and dielectric barrier discharges for treatment of pollutant gases // In: Proc.of 14th Int. Symp. on Plasma Chemistry. Prague, Czech Republic, 1999. P.2649-2654.
5. Kim H.T, Chung Y.S. and Filimonova E.A. Efficiency of NO_x removal in N₂ for several types of barrier discharge depending on electrode configurations and electrical power supply // In: Contributed papers of 7th Int. Symp. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone 7). Greifswald, Germany, 2000, P.214-218.
6. Filimonova E.A., Amirov R.H. Comparative modelling of toxic impurities conversion in pollutant gases for different streamer discharges // In: Proc. of the Third Int. Sym. on Non-Thermal plasma technology for pollution control. Seogwipo, Cheju island, Korea, 2001.P.56-61.
7. Filimonova E.A., Hong S.H., Kim Y.H., Han S.Y., Song Y.H. Multiparametric investigation of NO_x removal from diesel-like exhaust gas by pulsed corona discharge in the presence of hydrocarbons // In: Proc. of the 15th Int. Sym. on Plasma chemistry. Orleans, France, 2001. P.3041-3046.
8. Filimonova E.A., Amirov R.H., Hong S.H., Kim Y.H., and Song Y.H. Influence of temperature and hydrocarbons on removal of NO_x and SO₂ in a diesel exhaust gas activated by pulsed corona discharge // In: Contributed papers of 8th Int. Symp. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone 8). Puhajarve, Estonia, 2002. P.337-341.
9. Филимонова Е.А. и Амиров Р.Х. Моделирование конверсии оксидов азота и серы в стримерной короне в присутствии углеводородов // В: Сборник материалов 3-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Плес, Россия, 2002. С.179-182.

8. Filimonova E.A and Zhelezniak M.B. Formation and removal of toxic impurities in the automobile exhaust gases // In: International conference on physics of low temperature plasma PLTP-03. Kyiv, Ukraine, 2003.
9. Bityurin V.A., Bocharov A.N. and Filimonova E.A. Numerical investigation of NO effect on the ignition of hydrogen and hydrocarbons in non-premixed layers of cold fuel and hot air // In Proc. of The 17 Inter. Symp on Plasma Chemistry. Toronto, Canada, 2005.
10. Битюрин В.А., Бочаров А.Н., Филимонова Е.А. Влияние NO на воспламенение водорода и углеводородов в не перемешанных слоях холодного топлива и горячего воздуха // В: сборнике Трудов 4-го Международного Симпозиума по теоретической и Прикладной Плазмохимии. Иваново, 2005. С. 208-212.
11. Bityurin V.A., Bocharov A.N., Filimonova E.A. // Effects of arc discharge products on ignition of non-premixed system // In: Proc. of 15th Int. Conf. on MHD Conversion and 6th Int. Workshop on Magnetoplasma aerodynamics. Moscow, Russia, 2005. P.359-364.
12. Bityurin V.A., Filimonova E.A., Kerst R.A.B.P., Naidis G.V. and Pemen A.J.M. The modeling of tar removal from biogas stimulated by a pulse corona discharge // In: Proc. of XVIth International Conference on Gas Discharges and Their Applications. Xi'an. China, 2006.
13. Bityurin V.A., Filimonova E.A. and Naidis G.V. Mechanisms of conversion of heavy hydrocarbons in biogas initiated by pulsed corona discharges // In: Proc. 18 Int. Symp. on Plasma Chemistry. Kyoto, Japan, 2007. P. 152.
14. Bityurin V.A., Бочаров А.Н., Filimonova E.A. About low temperature inflammation of propane and acetaldehyde under assisted combustion // In: 17th Int. Conf. on MHD Conversion and 8th Inter. Workshop on Magnetoplasma aerodynamics. Moscow, Russia, 2009. P.101-106.
15. Bityurin V.A., Filimonova E.A. Modeling of low temperature inflammation initiated by discharge in hydrocarbon-air mixtures // In: III Central European Symposium on Plasma Chemistry. Kyiv, Ukraine, 2009. P. 47-48.
16. Bityurin V.A. and Filimonova E.A. Plasma-assisted mechanism of cool flame appearance // In: 9th Inter. Workshop on Magnetoplasma Aerodynamics. Moscow, Russia, 2010. P.112-114.
17. Filimonova E.A., Beckers F.J.C.M., Smulders R.W.J., Pemen A.J.M., Hoeben W.F.L.M. and Van Heesch E.J.M. Pulsed corona oxidation of low NO and NO₂ concentrations: semi-industrial tests and model simulations to illustrate the process // In: ICRP-7 / SPP-28 / GEC-63, - 63rd Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive plasmas. Paris, France, 2010. V.55. No.7. PR3; Paper 0303.
18. Filimonova E.A., Beckers F.J.C.M., Hoeben W.F.L.M., Li C., Pemen A.J.M., van Heesch E.J.M., and Ebert U. Limitations of NO_x removal by pulsed corona reactors // In: The Fourth Central European Symposium on Plasma Chemistry. Zlatibor, Serbia, 2011. P.37-38.
19. Bityurin V.A., Bocharov A.N. Filimonova E.A. Electrical discharge effect on a multistage inflammation and combustion: a chemical kinetics mechanism and practical application // В: Сборник трудов VI Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново, Россия, 2011. С. 173-176.
20. Filimonova E.A., Beckers F.J.C.M., Hoeben W.F.L.M., Li C., Pemen A.J.M., van Heesch E.J.M., and Ebert U. Investigation of NO_x production and removal at a low NO level concentration in a pulsed corona reactor // In: 19th Int. Conference on Gas Discharges and their Applications. Beijing, China. Editor. prof. Z.C. Guan, 2012. V.38. Paper 155.

21. Filimonova E.A., Bityurin V.A. Effect of primary radicals coming from discharge operation on negative temperature coefficient in C_3H_8 –air mixture // In: 31 Inter. conference on phenomena in ionized gases (ICPIG). Granada, Spain, 2013. PS4-068.
22. Артемьев К.В., Бережецкая Н.К., Грицинин С.И., Косый И.А., Малых Н.И., Мисакян М.А., Попов Н.А., Тарасова Н.М., Филимонова Е.А. Неравновесная плазма, сопровождающая горение метан-кислородной смеси // В: Звенигородская (Международная) конференция по физике плазмы и УТС. Звенигород, 2013. С. 142.
23. Filimonova E., Bityurin V., Bocharov A. Numerical investigation of plasma assisted ignition of non-premixed combustible mixture // Book of contributions. 14th Inter. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone XIV). Zinnowitz, Germany, 2014. P. 578-582
24. Filimonova E.A and Bityurin V.A. Discharge effect on the chemical kinetics of negative temperature coefficient in propane-air mixture // In: Proceedings of The XXth International Conference on Gas Discharges and their Applications. Orléans, France, 2014. p.670-673.
25. Филимонова Е.А., Битюрин В.А., Бочаров А.Н. Влияние разряда на стабилизацию воспламенения в химическом реакторе сжатия // В: Сборник материалов Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы ФНТП - 2014». Казань, 2014. Т.2. С. 123-127
26. Филимонова Е.А. Расчет уровня эмиссии оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру сгорания газотурбинной установки // В: Всероссийская научно-техническая конференция «Авиадвигатели XXI века». Москва, 2015.
27. Filimonova E. A., Bocharov A.N., Dobrovolskaya A.S., Bityurin V.A. Influence of nanoseconds pulsed discharges on the composition of intermediate and final combustion products in the HCCI engine // In: Proc. of 11th Intern. Symp. on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy. Padova, Italy, 2018. O-07 paper.
28. Filimonova E.A., Bocharov A.N., Bityurin V.A. Formation of combustion wave in a hydrocarbon-air mixture in near high-voltage electrode of surface dielectric barrier discharge // In: Technical program and book of abstracts of International Conference on Combustion Physics and Chemistry. Samara, Russian Federation, 2018. P.43.
29. Филимонова Е.А., Бочаров А.Н., Битюрин В.А. Моделирование плазмохимических процессов в компрессионном двигателе, инициированных неравновесным электрическим разрядом // В: VIII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново, 2018. С.62.
30. Filimonova E., Dobrovolskaya A. and Naidis G. Evaluation of temperature and concentrations of chemically active particles in the area activated by a high-frequency corona discharge in the HCCI engine // In: Proc. of 24th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. Naples, Italy, 2019. P1-44.
31. Филимонова Е.А., Добровольская А.С., Бочаров А.Н., Битюрин В.А. Управление горением обедненной пропано-воздушной смеси высокочастотным коронным разрядом в компрессионном двигателе // В сборнике Тезисы XV Всероссийского симпозиума по горению и взрыву, XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву. Москва, Россия, 2020 .Т.1. С. 134.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. European Environment Agency. The contribution of transport to air quality // EEA Report No. 10/2012, 2012. ISSN 1725–917.
2. Burrows J. and Mixell K. Analytical and experimental optimization of the Advanced Corona Ignition System / In: M. Günther and M. Sens (editors), Ignition Systems for Gasoline Engines, - Springer, 2017.
3. Schenk A., Rixecker G., Bohne S. Results from gasoline and CNG engine tests with the corona ignition system EcoFlash // In: Third Laser Ignition Conference (LIC). Argonne, US. 2015. Paper W4A.4.
4. Hampe C., Kubach H., Spicher U., Rixecker G. and Bohne S. Investigations of ignition processes using high frequency ignition // SAE International. 2013. Paper 2013-01-1633.
5. Reitz R.D. Directions in internal combustion engine research // Combustion and Flame. 2013. V.160. P.1–8.
6. Chen J.X., Pan K.L., Yu S.J., Yen S.Y., Chang M. B. Combined fast selective reduction using Mn-based catalysts and nonthermal plasma for NO_x removal // Environmental Science and Pollution Research. 2017. V.24 (26), P.21496-21508.
7. Зеленин К.Н. Химия. Учебник для медицинских вузов. - СПб.: Специальная литература, 1997. 688 С.
8. Амиров Р.Х., Филимонова Е.А. Плазменно-каталитическая очистка выброса дизельного двигателя от оксидов азота. / В: Энциклопедия низкотемпературной плазмы под ред. Ю.А.Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова, том VIII-1 «Химия низкотемпературной плазмы», - М.: Янус-К. 2005. С.502-556. ISBN 5-8037-0310-9.
9. Акишев Ю.С. Неравновесная плазма при атмосферном давлении и ее применение для обработки газов и поверхностей. / Обзор в Энциклопедии низкотемпературной плазмы под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова, том VIII-1 «Химия низкотемпературной плазмы». - М.: Янус-К. 2005. С.463-501.
10. Electrical discharges for environmental purposes: fundamentals and applications / Edited by Dr.E.M. van Veldhusien. - New York: Nova Science Publishers, 1999.
11. Non-thermal plasma technique for pollution control. NATO ASI Series, 1993. V.G34 / Edited by B.M. Penetrante, S.E. Schultheis. - Berlin: Springer-Verlag, 1993.
12. Fujii K., Higashi M., Suzuki N. Simultaneous removal of NO_x, CO_x, SO_x and soot in diesel engine exhaust // Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control. Part B. NATO ASI Series. 1993. V.G34. P.257.
13. Hammer T., Broer S. Plasma enhanced selective catalytic reduction of NO_x for diesel cars // SAE Technical Paper Ser. 1998. No 982428.
14. Hammer T., Kishimoto T., Miessner H., Rudolph R. Plasma enhanced selective catalytic reduction: kinetics of NO_x - removal and byproduct formation // SAE Technical Paper Ser. 1999. No 1999-01-3632.
15. Cimerman R., Račková D., Hensel K. Tars removal by non-thermal plasma and plasma catalysis // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V.51. 274003.
16. Leipold F., Fateev A., Kusano Y., Stenum B., Bindslev H. Reduction of NO in the exhaust gas by reaction with N radicals // Fuel. 2006. V.85. P.1383–1388.
17. Hammer T. Non-thermal plasma treatment of automotive exhaust gases // In: Int. Symp. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone VII.). Greifswald, Germany, 2000. P.234.

18. Gorce O., Jurado H., Thomas C. et al. Non-Thermal plasma assisted catalytic NO_x remediation from a lean model exhaust // SAE Technical Paper Ser. 2001. No 2001-01-3508.
19. Penetrante B.M., Brusasco R. M., Merritt B. T. et al. Plasma-assisted catalytic reduction of NO_x // SAE Technical Paper Ser. 1998. No 98508.
20. Penetrante B.M., Brusasco R. M., Merritt B. T., Vogtlin G. E. et al. Sulfur tolerance of selective partial oxidation of NO to NO₂ in a plasma // SAE Technical Paper Ser. 1999. No 1999-01-3687.
21. Filimonova E.A., Amirov R.H., Kim Y.H. and Hong S.H. Influence of temperature and hydrocarbons on removal of NO_x and SO₂ in a diesel exhaust gas activated by pulsed corona discharge // In: Int. Symp. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone VIII). Puhajarve, Estonia, 2002. P. 337.
22. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. - М: Наука, 1987. 592 С.
23. Roth G., Rush J., Nowak V., Tyle M. A Compact and robust corona discharge device (CDD™) for generating non-thermal plasma in automotive exhaust // SAE Technical Paper Ser. 2000. No 2000-01-1845.
24. Yoshioka Y., Sano K., Teshima K. NO_x removal for diesel exhaust by ozone injection method // In: Proc. of the Third Int. Symp. Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control. Seogwipo, Cheju Island, Republic of Korea, 2001. P.119.
25. Jogi I., Stamate E., Irimiea C., Schmidt M., Brandenburg R., Holub M., Bonislowski M., Jakubowski T., Kääriäinen M.-L., Cameron D.C. Comparison of direct and indirect plasma oxidation of NO combined with oxidation by catalyst // Fuel. 2015. V.144. P. 137–144.
26. Huiskamp T. Nanosecond pulsed streamer discharges Part I: Generation, source-plasma interaction and energy-efficiency optimization // Plasma Sources Sci. Technol. 2020. V. 29. 023002.
27. Huiskamp T., Hoeben W.F.L.M., Beckers F.J.C.M., van Heesch E.J.M. and Pemen A.J.M. (Sub)nanosecond transient plasma for atmospheric plasma processing experiments: application to ozone generation and NO removal // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017.V.50. 405201.
28. Wang D. and Namihira T. Nanosecond pulsed streamer discharges: II. Physics, discharge characterization and plasma processing // Plasma Sources Sci. Technol. 2020. V.29. 023001.
29. Winands G.J.J., Liu Z., Pemen A.J.M., van Heesch E.J.M. and Yan K. Analysis of streamer properties in air as function of pulse and reactor parameters by ICCD photography // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V.41.234001.
30. Creighton Y.L.M. Pulsed positive corona discharges, fundamental study and application to flue gas treatment / Ph.D Thesis. -Eindhoven, 1994. 238 P.
31. Naidis G.V. On streamer interaction in a pulsed positive corona discharge // J. Phys. D: Appl. Phys. 1996. V.29. P.779.
32. Rocco A., Ebert U. and Hundsdorfer W. Branching of negative streamers in free flight // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. 035102(R).
33. Rea M., Yan K. Energization of pulse corona induced chemical processes // In: Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control. Part A. NATO ASI Series. 1993. V.34. P.191.
34. Creighton Y.L.M., van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R. Electrical and optical study of pulsed positive corona / Faculty of Electrical Engineering. Eindhoven University of Technology, POB 513, - Eindhoven, 1991.
35. Павловский А.И., Воинов М.А., Горохов В.В. и др. Поперечная пространственная структура высоковольтных диффузных разрядов // ЖТФ. 1990. Т.60. №1. С.60.

36. Шепелин А.В., Амиров Р.Х., Самойлов И.С. Влияние постоянного напряжения и формы импульсного напряжения на синтез озона в стримерной короне. Препринт №1-372. - М.: ИВТАН. 1994. 43 С.
37. Amirov R.H., Asinovsky E.I., Samoilov I.S., Shepelin A.V. Oxidation characteristics of nitrogen monoxide by nanosecond pulse corona discharges in a methane combustion flue gas // *Plasma Sources Sci. Tech.* 1993. V.2. P.289-295.
38. Winands G.J.J. Efficient streamer plasma generation. / PhD Thesis Eindhoven University of Technology, 2007. The Netherlands, <http://alexandria.tue.nl/extra2/200710708.pdf>.
39. van Heesch E.J.M., Winands G.J.J. and Pemen A.J.M. Evaluation of pulsed streamer corona experiments to determine the O* radical yield // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V.41. 234015.
40. Vinogradov J., Rivin B., Sher E. NO_x reduction from compression ignition engines with DC corona discharge—An experimental study // *Energy.* 2007. V.32. P. 174–186.
41. Matsumoto T., Wang D., Namihira T. and Akiyama H. Energy efficiency improvement of nitric oxide treatment using nano-seconds pulsed discharge // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2010. V. 38 2639–2643.
42. Amirov R.H., Asinovsky E.I. and Samoilov I.S. Ferroelectric packed bed reactor for non-thermal plasma treatment of effluent gas // In: *Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications* / Edited by Dr. E.M. van Veldhuizen. - New York: Nova Science Publishers. 1999. P.405.
43. Mizuno A., Yamasaki Y., Obama S. et al. Effect of voltage waveform on partial discharge in ferroelectric pellet layer for gas cleaning // In: *IEEE/IAS Annual Meeting.* Seattle, WA. 1990. P.815.
44. Mizuno A., Ito H. Basic performance of an electrostatically augmented filter consisting of a packed ferroelectric pellet layer // *Journal of Electrostatics.* 1990. V.25. P. 97.
45. Masuda S. Destruction of gaseous pollutants and air toxics by surface discharge induced plasma chemical process (SPCP) and pulse corona induced plasma chemical process (PPCP) // In: *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control. Part B. NATO ASI Series.* 1993. V.G34. P.198.
46. Masuda S., Hosokawa S., Tu X., Wang Z. Novel cold plasma technologies for pollution control // In: *Int. Conf. on Applied Electrostatics.* 1993. Beijing. P.1.
47. Akishev Y., Grushin M., Karalnik V., Kochetov I., Napartovich A. and Trushkin N. Generation of atmospheric pressure non-thermal plasma by diffusive and constricted discharges in rest and flowing gases (air and nitrogen) // *J. of Physics. Conference Series.* 2010. V.257. 012014.
48. Akishev Yu., Grushin M., Karalnik V., Petryakov A. and Trushkin N. On basic processes sustaining constricted glow discharge in longitudinal N₂ flow at atmospheric pressure // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V.43, No.21. 215202.
49. Трушкин А.Н., Грушин М. Е., Кочетов И. В., Трушкин Н. И., Акишев Ю. С. О разрушении толуола в стационарном тлеющем разряде атмосферного давления // *Физика плазмы.* 2013. Т. 39. № 2. С. 193–209.
50. Богомолов М.В., Брюков М.Г., Васильев А.И., Василяк Л.М., Касаткин Е.М., Костюченко С.В., Кудрявцев Н.Н., Левченко Д.А., Собур Д.А., Стрельцов С.А. Фотоокисление примесей сероводорода и формальдегида во влажном воздухе ультрафиолетовым излучением // *Успехи прикладной физики.* 2019. Т. 7. № 2. С. 165-176.
51. Bryukov M.G., Vasilyak L.M., Vasiliev A.I., Kostyuchenko S.V. and Kudryavtsev N.N. Low-temperature oxidation of hydrogen sulfide and formaldehyde pollutants in humid air by UV radiation at 184.95 and 253.65 nm // *J. Phys. Chem. A.* 2020. V.124. P.7935–7942.

52. Eichwald O., Yousfi M., Hennad A. and Benabdessadok M.D. Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from Ffue gases // *J. Appl. Phys.* 1997.V.82. No.10. P.4781.
53. Eichwald O., Guntoro N.A., Yousfi M. and Benhenni M. Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO_x removal in an air corona discharge // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. V.35. P.439.
54. Dorai R. and Kushner M.J. Consequences of unburned hydrocarbons on microstreamer dynamics and chemistry during plasma remediation of NO_x using dielectric barrier discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V.36. P.1075.
55. Marode E., Dessantes P., Deschamps N., Deniset C. Diagnostics and modeling of high pressure streamer induced discharges // *Arbeitsgemeinschaft Plasmaphysik Spring Meeting. Bad Honnef, Germany, Tagungsband, 2001.*
56. Александров Н.Л., Сон Э.Е. Энергетическое распределение и кинетические коэффициенты электронов в газах в электрическом поле // *В кн: Химия плазмы. 1980. вып.7. -М.: Атомиздат. С.35.*
57. Li J., Sun W., Pashaie B., Dhali S. Streamer discharge simulation in flue gas // *IEEE Trans. on Plasma Science.* 1995. V.23. N.4. P. 672.
58. Александров Н.Л., Базелян А.Э., Базелян Э.М., Кочетов И.В. Моделирование длинных стримеров в газе атмосферного давления // *Физика плазмы. 1995. Т. 21. N 1. С.60.*
59. Penetrante В.М. Plasma chemistry and power consumption in non-thermal DeNO_x // *In: Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control. Part A. NATO ASI Series. V.34. 1993. P.65-89.*
60. Starikovskaia S.M. and Starikovskii A.Yu. Numerical modelling of the electron energy distribution function in the electric field of a nanosecond pulsed discharge // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. V. 34. P. 3391.
61. Gallimberti I. Impulse corona simulation for flue gas treatment // *Pure & Appl. Chem.* 1988. V.60. No.5. P.663.
62. Spurov N., Held B., Peyrous R. et. al. Gas temperature in a secondary streamer discharge: an approach to the electric wind // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1992. V.25. P.211.
63. Douglas N.G., Falconer I.S. and Lowke J.J. An interferometric neasurements of gas temperatures in corona discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1982. V.15. P.665.
64. Kondo K., Ikuta N. Spatio-temporal gas temperature rise in repetitive positive streamer corona in air // *J. of Physics Soc. Japan.* 1990. V.59. N.9. P.3203.
65. Базелян Э.М., Райзер Ю.П. Искровой разряд. - М.: И-во МФТИ, 1997.
66. Morrow R. and Lowke J.J. Streamer propagation in air // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1997. V.30. P.614.
67. Базелян А.Э., Базелян Э.М. Катоднонаправленный стример в воздухе при наносекундных импульсах приложенного напряжения // *Теплофизика высоких температур. 1993. Т.31. С.867.*
68. Babaeva N.Yu. and Naidis G.V. Two-dimensional modeling of positive streamer dynamics in non-uniform electric fields in air // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996. V.29. P. 2423-2431.
69. Babaeva N.Yu. and Naidis G.V. Two-dimensional modeling of positive streamer propagation in flue gases in sphere-plane gaps // *IEEE Trans. on Plasma Science.* 1998. V.26. P. 41.
70. Kulikovsky A.A. The Mechanism of positive streamer acceleration and expansion in air in a strong external field // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1997. V.30. P.1515.
71. van Veldhuizen E.M. and Rutgers W.R. Pulsed positive corona streamer propagation and branching // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. V.35. P.2169.

72. Попов Н.А. Исследование пространственной структуры ветвящихся стримерных каналов коронного разряда // Физика плазмы. 2002. Т.28. №7. С.664.
73. Ono R. and Oda T. Formation and structure of primary and secondary streamers in positive pulsed corona discharge—effect of oxygen concentration and applied voltage // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V.36. 1952.
74. Ono R., Nakagawa Y. and Oda T. Effect of pulse width on the production of radicals and excited species in a pulsed positive corona discharge // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V.44. 485201.
75. Komuro A., K. Takahashi, and A. Ando. Numerical simulation for the production of chemically active species in primary and secondary streamers in atmospheric-pressure dry air // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015.V. 48. 215203.
76. Eichwald O., Ducasse O., Dubois D., Abahazem A., Merbahi N., Benhenni M. and Yousfi M. Experimental analysis and modelling of positive streamer in air: towards an estimation of O and N radical production // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V.41. 234002.
77. Панчешный С.П., Собакин С.В., Стариковская С.М., Стариковский А.Ю. Динамика разряда и наработка активных частиц в катодонаправленном стримере // Физика плазмы. 2000. Т.26. №.12. С.1126.
78. Naidis G.V. Efficiency of generation of chemically active species by pulsed corona discharges // Plasma Sources Sci. Technol. 2012.V.21. 042001.
79. Eliasson B. and Kogelschatz U. Modelling and applications of silent discharge plasmas // IEEE Trans. on Plasma Science 1991.V. 19. P.309.
80. Злотопольский Б.М., Смоленская Т.С. Исследование процесса очистки воздуха от органических соединений в плазме барьерного разряда // Хим. физика. 1997. Т.16. №8. С.105.
81. Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. V. 23. No. 1. P.1.
82. Wegst R., Russ H. and Neiger M. Removal of NO_x from diesel-type engine exhaust using dielectric barrier discharges // In: the Proc. of Int. Confer. On Gas Discharge. Glasgo, 2000. P.323.
83. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. - М.: МГУ. 1989. 176 С.
84. Sjoberg M., Serdyuk Yu.V., Gubanski S.M., Leijon M.A.S. Experimental study and numerical modeling of a dielectric barrier discharge in hybrid air–dielectric insulation // Journal of Electrostatics. 2003. V.59. P. 87.
85. Pietsch G.J., Braun D. and Gibalov V.I. Modeling of dielectric barrier discharges // In: Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control. NATO ASI Series /Ed. by B. Penetrante, S. Schulthesis. - Berlin: Springer. 1993. V.34 A. P.273.
86. Wagner H.-E., Kozlov K.V., Brandenburg R., Michel P. Experimental study of repetitive electrical breakdown in the barrier discharge in air // In: Contributed papers of Int. 8th Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone VIII). Puhajarve, Estonia, 2002. V.1. P.13.
87. Mikheyev P.A., Demyanov A.V., Kochetov I.V., Sludnova A. A., Torbin A.P., Mebel A.M. and Azyazov V.N. Ozone and oxygen atoms production in a dielectric barrier discharge in pure oxygen and O₂/CH₄ mixtures. Modeling and experiment // Plasma Sources Sci. Technol. 2020. V.29. 015012.
88. Kim Y.-H., Kang W.S., Hong S.H. and Song Y.-H. Comparative study of pulsed corona and dielectric barrier discharges using single-streamer modeling and NO decomposition experiment // In: Contributed papers of Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone VIII). Puhajarve, Estonia, 2002. V.1. P.38.

89. Filimonova E.A., Amirov R.H., Kim H.T. and Park I.H. Comparative modeling of NO_x and SO₂ removal from pollutant gases by using pulsed corona and silent discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V.33. P.1716.
90. Филимонова Е.А., Амиров Р.Х., Ким Х.Т., Парк И.Х. Моделирование конверсии оксидов азота в выхлопе дизельного двигателя, обработанного барьерным разрядом // *Химическая физика.* 2000. Т.19. №. 9. С.75-82.
91. Железняк М.Б., Филимонова Е.А. Моделирование газофазного химического реактора на основе импульсного стримерного разряда для удаления токсичных примесей // *Теплофизика высоких температур.* 1998. Т.36. №.4. С.557-564.
92. Amirov R. H., Chae J. O., Desiaterik Yu. N., Filimonova E. A. and Zhelezniak M.B. Removal of NO_x and SO₂ from air exited by streamer corona: experimental results and modeling // *Japan. J. Appl. Phys.* 1998. V.37. P. 3521-3529.
93. Lowke J.J., Morrow R. Theoretical analysis of removal of oxides of sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators // *IEEE Trans. on Plasma Science.* 1995. V.23. N.4. P.661.
94. Mok Y.S., Ham S.W. and Nam I.S. Mathematical analysis of positive pulsed corona discharge process employed for removal of nitrogen oxides // *IEEE Trans. on Plasma Science.* 1998. V.26. P.1566.
95. Orlandini I. and Riedel U. Numerical simulation of NO_x removal by pulsed corona discharges – the effect of ethane // In: *Proc. 38th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, 2000. Reno, NV, US. AIAA 2000-0720.*
96. Dorai R. and Kushner M.J. Effect of multiple pulses on the plasma chemistry during the remediation of NO_x using dielectric barrier discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. V.34. P.574.
97. Martine A.R., Shawcross J.T. and Whitehead C.J. Modelling of Non-thermal plasma aftertreatment of exhaust gas streams // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2004. V.37. P.42.
98. Gentile A.C. and Kushner M.J. Reaction chemistry and optimization of plasma remediation of N_xO_y from gas streams // *J. Appl. Phys.* 1995. V.78. No.3. P.2074.
99. Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. V.14. P.722–733.
100. Orlandini I. and Riedel U. Chemical kinetics of NO removal by pulsed corona discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V.33. P. 2467.
101. Dorai R. and Kushner M.J. Effect of propene on the remediation of nox from engine exhausts // *SAE Technical Paper Ser.* 1999. No. 1999-01-3683.
102. Orlandini I. and Riedel U. Modelling of NO and HC removal by non-thermal plasmas // *Combustion Theory and Modelling.* 2001. V.5. P.447.
103. Niessen W., Wolf O., Schruft R. and Neiger M. The influence of ethene on the conversion of NO_x in a dielectric barrier discharge // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1998. V. 31. P. 542.
104. Penetrante B.M., Hsiao M.C., Merritt B.T., Vogtlin G.E. and Wallman P.H. Comparison of electrical discharge techniques for non-thermal plasma processing of NO in N₂ // *IEEE Trans. on Plasma Science.* 1995. V.23. P. 679-687.
105. Alekseev G.Yu., Levchenkov A.V. and Bitururin V.A. Flue gas cleaning by pulse corona // *Research Report IVTAN-ANRA #93/2, Part II. - M.: 1993.*
106. van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R. and Bitururin V.A. Energy Efficiency of NO removal by pulsed corona discharges // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 1996. V.16. P.227.

107. Gentile A.C. and Kushner M.J. Microstreamer dynamics during plasma remediation of NO using atmospheric pressure dielectric barrier discharges // *J. Appl. Phys.* 1996. V.79. No.8. P.3877.
108. Трушкин А.Н., Кочетов И.В. Моделирование процессов разрушения толуола в импульснопериодическом разряде в смеси молекулярных газов азота и кислорода // *Физика плазмы.* 2012. Т. 38. № 5. С. 447–472.
109. Филимонова Е.А., Амиров Р.Х. Моделирование конверсии этилена, инициируемой стримерной короной в потоке воздуха // *Физика плазмы.* 2001. Т.27. №8. С.750-756.
110. Khacef A., Pouvesle J.M. and Cormier J.M. Energy deposition effect on the NO_x efficiency treatment in atmospheric non-thermal plasma // In: *Proc. of the 15th Int. Sym. on Plasma chemistry.* Orleans, France. 2001. P. 3079.
111. Железняк М.Б., Филимонова Е.А. Моделирование газофазного химического реактора на основе импульсного стримерного разряда для удаления токсичных примесей. Часть I // *Теплофизика высоких температур.* 1998. Т.36. №.3. С.374-379.
112. Hoard J.W., Panov A. Products and intermediates in plasma-catalyst treatment of simulated diesel exhaust // *SAE Technical Paper Ser.* 2001. No 2001-01-3512.
113. Hoard J.W. and Balmer M.L. Analysis of plasma-catalysis for diesel no_x remediation // *SAE Technical Paper Ser.* 1998. No 982429.
114. Filimonova E.A., Kim Y., Hong S.H., and Song Y.H. Multiparametric investigation on NO_x removal from simulated diesel exhaust with hydrocarbons by pulsed corona discharge // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. V. 35. P.2795-2807.
115. Penetrante B.M., Brusasco R.M., Merritt B.T. et al. Feasibility of plasma aftertreatment for simultaneous control of NO_x and particulates // *SAE Technical Paper Ser.* 1999. No 1999-01-3637.
116. Shin H.-H. and Yoon W.-S. Effect of hydrocarbons on the promotion of NO-NO₂ conversion in nonthermal plasma DeNO_x treatment // *SAE Technical Paper Ser.* 2000. No 2000-01-2969.
117. Park K.S, Kim D.I., Lee H.S. et al. Effect of various hydrocarbons on plasma DeNO_x process // *SAE Technical Paper Ser.* 2001. No 2001-01-3515.
118. Hammer T., Broer S. Plasma enhanced selective catalytic reduction of NO_x in diesel exhaust: test bench measurements // *SAE Technical Paper Ser.* 1999. No 1999-01-3633.
119. Shin H.H. and Yoon W.S. Hydrocarbon effects on the promotion of non-thermal plasma NO-NO₂ conversion // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2003. V.23. No.4. P.681.
120. Nusca M.J., Rosocha L.A., Herron J.T. Computational fluid dynamics modeling of NO_x reduction in a non-thermal plasma channel flow reactor // In: *38th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit,* Reno, NV, US. 2000. AIAA 2000-0719.
121. Pancheshnyi S.V. and Starikovskii A.Yu. Two-dimensional numerical modeling of the cathode-directed streamer development in a long gap at high voltage // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V.36. P.2683.
122. Панчешный С.П., Собакин С.В., Стариковская С.М., Стариковский А.Ю. Динамика разряда и наработка активных частиц в катодонаправленном стримере // *Физика плазмы.* 2000. Т.26. №.12. С.1126.
123. Khacef A., Cormier J.M., Pouvesle J.M. NO_x Remediation in oxygen-rich exhaust gas using atmospheric pressure non-thermal plasma generated by a pulsed nanosecond dielectric barrier discharge // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. V. 35. P.1491.
124. Tsang W. Chemical kinetic database for combustion chemistry. Part V. Propene // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1991. V.20. P. 221.

125. Leray A., Makarov M., Cormier J.M. and Khacef A. Diesel oxidation catalyst for CO and unburned hydrocarbons removal from diesel exhaust under plasma discharge conditions // In: Proc. of the 22nd Int. Symp. on Plasma Chemistry. Antwerp, Belgium, 2015. P-III-9-16.
126. Wilk R.D., Cernansky N.P., Pitz W.J. and Westbrook C.K. Propene oxidation at low and intermediate temperatures: a detailed chemical kinetic study // Combustion and Flame. 1989. V.77. P.145-170.
127. Broer S. / PhD. Thesis. -Technische Universitat Munchen: 1997.
128. Penetrante B.M., Hsiao M. C. and Vogtlin G.E. Effect of hydrocarbons on plasma treatment of NO_x // In: Proc. Diesel Engine Emissions Reduction Workshop. San Diego, CA, USA. 1997.
129. Pitz W.J. et al. // Preprint for Fall Meeting of the Western State Section of the Combustion Institute, 1997.
130. Baulch D.L., Cobos D.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W. and Warnatz J. Evaluated kinetic data for combustion modelling // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V.21. P.411-734.
131. Atkinson R. and Lloyd A. Kinetic data for modeling of photochemical smog // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V.13. P.315-444.
132. Muller S. Plasma treatment of flue and exhaust gases / Section 8.1.2 in book «Nonthermal Plasma Chemistry and Physics. Edited by J.Meichsner, J.Schmidt, R.Scheider, H.-E. Wagner. - Great Britain: Taylor & Francis Group. 2013. 548 P. Book number: 978-1-4200-5916-8.
133. Muller S., Conrads J., Best W. Reactor for decomposing soot and other harmful substances contained in flue gas // In: Contributed papers of 7th Int. Symp. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone VII). Greifswald, Germany, 2000. P.340.
134. Dorai R., Hassouni Kh. and Kushner M.J. Interaction between soot particles and NO_x during dielectric barrier discharge plasma remediation of simulated diesel exhaust // J. Appl. Phys. 2000. V.88. No.10. P.6060.
135. Dorai R. and Kushner M.J. Repetitively pulsed plasma remediation of NO_x in soot laden exhaust using dielectric barrier discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P.2954.
136. Sprafke K., Zacharias P. Pulsed corona discharge tar cracker for thermally generated biogas // ISET Report. Kassel, Germany, 2001.
137. Nair S.A., Pemen A.J.M., Yan K., van Heesch E. J. M., Ptasinski K. J., and Drinkenburg A. A. H. Chemical processes in tar removal from biomass derived fuel gas by pulsed corona discharges // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. V. 23, P. 665-680.
138. Nair S.A., Yan K., Pemen A. J. M., van Heesch E. J. M., Ptasinski K. J., and Drinkenburg A. A. H. Tar removal from biomass derived fuel gas by pulsed corona discharges: chemical kinetic study II // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44, P. 1734-1741.
139. Pemen A.J.M., Devi L., Yan K., van Heesch E.J.M., Kerst R., Ptasinski K.J. and Nair S.A. Plasma-catalytical removal of tars from fuel gas obtained by biomass gasification // J. Adv. Oxid. Technol. 2007. V.10. P.116-120.
140. Kim J.-C. Factors affecting aromatic VOC removal by electron beam treatment // Radiation Physics and Chemistry. 2002. V. 65, P. 429-435.
141. Lee H.M. and Chang M.B. Abatement of gas-phase p-xylene via dielectric barrier discharges // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. V.23, No 3, P. 541-558.
142. Falkenstein Z. Effects of the O₂ concentration on the removal efficiency of volatile organic compounds with dielectric barrier discharges in Ar and N₂ // J. Appl. Phys. V. 1999. V.85. No 1. P. 525-529.

143. Machala Z., Morvova M., Marode E., and Morva I. Removal of cyclohexanone in transition electric discharges at atmospheric pressure // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V. 33, P. 3198-3213.
144. Machala Z., Hensel K., and Marode E. Effect of oxygen content on VOC abatement in DC-driven discharges // In: *Proc. CAPPSSA. Bruges, Belgium.* 2005.
145. Blin-Simiand N., Jorand F., Belhadj-Miled Z., Pasquiers S. and Postel C. Influence of temperature on the removal of toluene by dielectric barrier discharges // In: *Proc. 5th Int. Symp. on Non-thermal Plasma Technology for Pollution Control and Sustainable Energy Development (ISNTPT-5), Oleron Island, France.* 2006.
146. Ognier S., Martin L., and Amouroux J. Toluene destruction by DBD at atmospheric pressure: Identification of reaction pathways by isotopic labeling and use of the plasma DBD as a pretreatment for adsorption // In: *Proc. 17th ISPC. Toronto, Canada,* 2005.
147. Ogasawara A., Han J., Fukunaga K., Wang J., Wang D., Namihira T., Sasaki M., Akiyama H. and Zhang P. Decomposition of toluene using nanosecond-pulsed discharge plasma assisted with catalysts // *IEEE Trans. on Plasma Science.* 2015. V.43, P.3461–3469.
148. Nichipor H., Dashouk E., Yack S., Chmielewski A.G., Zimek Z., and Sun Y. Chlorinated hydrocarbons and PAH decomposition in dry and humid air by electron beam irradiation // *Radiation Physics and Chemistry.* 2002. V 65, P. 423-427.
149. Atkinson V. and Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds // *Chem. Rev.* 2003. V.103 (12). P.4605-4638.
150. Herron J.T. Evaluated chemical kinetics data for reactions of $N(^2D)$, $N(^2P)$, and $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in the gas phase // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1999. V. 28. P.1453-1483.
151. Magne L., Pasquiers S., Blin-Simiand N., and Postel C. Production and reactivity of the hydroxyl radical in homogeneous high pressure plasmas of atmospheric gases containing traces of light olefins // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007.V.40, P. 3112-3127.
152. Marotta E., Callea A., Ren X., Rea M., and Paradisi C. DC corona electric discharges for air pollution control. Part 2. Ionic intermediates and mechanisms of hydrocarbon processing // *Plasma Processes and Polymers.* 2008. V.5, No.2, P.146-154.
153. Marotta E., Callea A., Rea M., and Paradisi C. DC corona electric discharges for air pollution control. Part 1. Efficiency and products of hydrocarbon processing // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V.41. P. 5862-5868.
154. Marotta E., Callea A., Ren X., Rea M. and Paradisi C. A mechanistic study of pulsed corona processing of hydrocarbons in air at ambient temperature and pressure // *Inter. Jour. Plasma Environ. Sci. & Techn.* 2007. V.1. No.1, P.39-45.
155. Perillo R., Ferracin E., Giardina A., Marotta E. and Paradisi C. Efficiency, products and mechanisms of ethyl acetate oxidative degradation in air nonthermal plasma // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2019.V.52. 295206.
156. Лебедев Ю. А., Татаринов А. В., Эпштейн И. Л. О роли электронного удара в СВЧ-разряде в жидком н-гептане при атмосферном давлении // *Прикладная физика.* 2016. № 3. С.11-14.
157. Epstein I.L., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V. and Bilera I.V. A 0D kinetic model for the microwave discharge in liquid n-heptane including carbonaceous particles production // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018.V. 51. 214007.
158. Blin-Simiand N., Pasquiers S., Jorand F., Postel C. and Vacher J.-R. Removal of formaldehyde in nitrogen and in dry air by a DBD: importance of temperature and role of nitrogen metastable states // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V.42. 122003.

159. Babaeva N.Yu. and Naidis G.V. On streamer dynamics in dense media // *Journal of Electrostatics*. 2001. V.53. P.123.
160. Richter H. and Howard J. // <http://web.mit.edu/anish/www/mechanismsymp2002.doc>
161. Gordiets B., Ferreira C.M., Pinheiro M.J., and Recard A. Self-consistent kinetic model of low-pressure N₂-H₂ flowing discharges: 1. Volume processes // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1998. V.7, P.363-378.
162. Zhao G.-B., Argyle M.D. and Radosz M. Effect of CO on NO and N₂O conversions in nonthermal argon plasma // *J. Appl. Phys.* 2006. V.99. 113302.
163. Midey A. Air plasma ion reactions with acetylene, benzene, and naphthalene from 298-1400 K // *Scientific Report AFRL-VS-TR-2002-1590*, US. 1999. 25 P.
164. Blin-Simiand N., Jorand F., Magne L., Pasquiers S., Postel C., Vacher J.-R. Plasma reactivity and plasma-surface interactions during treatment of toluene by a dielectric barrier discharge // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2008. V.28. P.429–466.
165. Pasquiers S., Blin-Simiand N, and Magne L. Dissociation against oxidation kinetics for the conversion of VOCs in non-thermal plasmas of atmospheric gases // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2016.V. 75. 24703.
166. Rapp V.H., Cannella W.J., Chen J.-Y., and Dibble R.W. Predicting fuel performance for future hcci engines // *Combustion Science and Technology*. 2013. V.185. P. 735–748.
167. Yao M., Zheng Z., Liu H. Progress and recent trends in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2009. V.35. P.398-437.
168. Dempsey A.B., Walker N.R., Gingric E. and Reitz R.D. Comparison of low temperature combustion strategies for advanced compression ignition engines with a focus on controllability. // *Combustion Science and Technology*. 2014. V. 186. P 210-241.
169. Saxena S.S., Bedoya I.D. Fundamental phenomena affecting low temperature combustion and HCCI engines, high load limits and strategies for extending these limits // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2013. V. 39. P. 457-488.
170. Liu H., Yao M., Zhang B., Zheng Z. Influence of fuel and operating conditions on combustion characteristics of a homogeneous charge compression ignition engine // *Energy & Fuels*. 2009. V.23. P.1422-1430.
171. Duan X., Lai M.-Ch., Jansons M., Guo G., .Liu J. A review of controlling strategies of the ignition timing and combustion phase in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine // *Fuel*. 2021. V. 285. 119142.
172. Matynia A., Delfau J.-L., Pillier V., Vovelle C. Comparative Study of the Influence of CO₂ and H₂O on the chemical structure of lean and rich methane–air flames at atmospheric pressure // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2009. V. 45. № 6. P. 635.
173. Zhao D., Yamashita H., Kitagawa K., Arai N., Furuhashi T. Behavior and Effect on NO_x Formation of OH radical in methane-air diffusion flame with steam addition // *Combustion and Flame*. 2002. V. 130. P.352.
174. Fuller C.C., Gokulakrishnan P., Klassen M.S., Adusumilli S., Kochar Y., Bloomer D., Seitzman J., Kim H.H., Won V., Dryer F.L., Ju Y., Kiel B.V. Effects of vitiation and pressure on laminar flame speeds of n-decane // In: *50th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition*. 2012. AIAA Paper PC1.
175. Wolk B. and Chen J.-Y. Computational study of partial fuel stratification for HCCI engines using gasoline surrogate reduced mechanism // *Combustion Science and Technology*. 2014.V.186. P. 332.

176. Filimonova E.A. Discharge effect on the negative temperature coefficient behaviour and multistage ignition in C_3H_8 -air mixture // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V.48. 015201 (16pp).
177. Tang Q., Liu H., Li M., Geng Ch., Yao M. Multiple optical diagnostics on effect of fuel stratification degree on reactivity controlled compression ignition // *Fuel*. 2017. V.202. P.688–698.
178. Wu Z, Kang Z., Deng J., Hu Z, Li L. Effect of oxygen content on n-heptane auto-ignition characteristics in a HCCI engine // *Applied Energy*. 2016. V.184. P.594–604.
179. Foucher F., Higelin P., Mounaim-Rousselle C., Dagaut P. Influence of ozone on the combustion of n-heptane in a HCCI engine // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2013. V.34.P.3005–3012.
180. Masurier J.B., Foucher F., Dayma G., Dagaut P. Ozone applied to the homogeneous charge compression ignition engine to control alcohol fuels combustion // *Applied Energy*. 2015. V.160. P.566-580.
181. Contino F., Masurier J.B., Foucher F., Lucchini T., D'Errico G., Dagaut P. CFD simulations using the TDAC method to model iso-octane combustion for a large range of ozone seeding and temperature conditions in a single cylinder HCCI engine // *Fuel*. 2014. V.137. P.179–184.
182. Masurier J., Foucher F., Dayma G., and Dagaut P. Effect of additives on combustion characteristics of a natural gas fueled hcci engine // *SAE Technical Paper*. 2014. 2014-01-2662.
183. Auzas F., Tardiveau P., Puech P., Makarov M, Agneray A. Heating effects of a non-equilibrium RF corona discharge in atmospheric air // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V.43. 495204.
184. Mariani A., Foucher F. Radio frequency spark plug: An ignition system for modern internal combustion engines. // *Applied Energy*. 2014. V.122. P.151–161.
185. Langer T., Markus D., Lienesch F. and Maas U. Streamer discharges caused by high frequency voltage leading to ignition of hydrogen/air mixtures // *Combustion Science and Technology*. 2010. V.182 (11). P.1718 -1734.
186. Cathey C.D., Tang T., Shiraishi T., Urushihara T., Kuthi A., Gundersen M. A. Nanosecond plasma ignition for improved performance of an internal combustion engine // *IEEE Trans. on Plasma Science*. 2007. V.35. P.1664-1668.
187. Shiraishi T., Urushihara T., Gundersen M.A. A trial of ignition innovation of gasoline engine by nanosecond pulsed low temperature plasma ignition // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V.42. 135208.
188. Singleton D., Sinibaldi J., Brophy C., Kuthi A. and Gundersen M.A. Compact pulsed power system for transient plasma ignition // *IEEE Trans. on Plasma Science*. 2009. V.37. P. 2275–2279.
189. Tardiveau P., Bentalab S., Jeanney P., Jorand F., Pasquiers S. Comparative study of air-propane and air-heptane mixtures ignition by nanosecond pulsed discharges // *Int. Jour. of Plasma Environmental Science & Technology*. 2012. V. 6. No.2. P.130-134.
190. Xu D.A., Lacoste D.A., Laux C.O. Ignition of quiescent lean propane–air mixtures at high pressure by nanosecond repetitively pulsed discharges // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2016. V.36. P.309-327.
191. Boumehdi M.A., Stepanyan S.A., Desgroux P., Vanhove G., Starikovskaia S.M. Ignition of methane- and n-butane-containing mixtures at high pressures by pulsed nanosecond discharge // *Combustion and Flame*. 2015. V.162. P.1336–1349.
192. Shcherbanev S.A., Popov N.A., and Starikovskaia S.M. Ignition of high pressure lean H_2 :air mixtures along the multiple channels of nanosecond surface discharge // *Combustion and Flame*. 2017. V.176. P. 272-284.
193. Anokhin E.M., Kuzmenko D.N., Kindysheva S.V., Soloviev V.R., and Aleksandrov N.L. Ignition of hydrocarbon:air mixtures by a nanosecond surface dielectric barrier discharge // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V.24. 045014.

194. Анохин Е.М., Киндышева С.В., Александров Н.Л. Воспламенение углеводород-кислородных смесейс помощью наносекундного поверхностного диэлектрического барьерного разряда // Физика плазмы. 2018. Т. 44. № 11. С. 927–936.
195. Dahms R., Fansler T.D., Drake M.C., Kuo T.-W., Lippert A.M., Peters N. Modeling ignition phenomena in spray-guided spark-ignited engines // Proceedings of the Combustion Institute. 2009. V.32. P.2743–2750.
196. Dahms R., Felsch C., Rohl O., Peters N. Detailed chemistry flamelet modeling of mixed-mode combustion in spark-assisted HCCI engines // Proceedings of the Combustion Institute. 2011. V.33. P.3023–3030.
197. Starikovskiy A. and Aleksandrov N. Plasma-assisted ignition and combustion // Progress in Energy and Combustion Science. 2013. V.39 (1). P.61-110.
198. Discepoli G., Cruccolini V., Ricci F., Giuseppe A.Di., Papi S., Grimaldi C.N. Experimental characterisation of the thermal energy released by a Radio Frequency Corona Igniter in nitrogen and air // Applied Energy. 2020. V.263. 114617.
199. Morsy M.H., Ko Y.S., Chung S.H., Cho P. Laser-induced two-point ignition of premixture with a single-shot laser // Combustion and Flame. 2001. V.125. P.724–727.
200. Lyon E., Kuang Z., Cheng H., Page V., Shenton T. and Dearden G. Multi-point laser spark generation for internal combustion engines using a spatial light modulator // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V.47. 475501.
201. Biet J., Ndem M., Idir M. and Chaumeix N. Ignition by electric spark and by laser-induced spark of ultra-lean CH₄/air and CH₄/CO₂/air mixtures at high pressure // Combustion Science and Technology. 2014. V.186. P.1–23.
202. Bellenoue M., Labuda S., Ruttun B., Sotton J. Spark plug and corona abilities to ignite stoichiometric and lean methane/air mixtures // Combustion Science and Technology. 2007. V.179. P.477–496.
203. Cruccolini V., Grimaldi C.N., Discepoli G., Ricci F., Petrucci L. and Papi S. An optical method to characterize streamer variability and streamer-to-flame transition for radio-frequency corona discharges // Applied Sciences. 2020. V.10. P.2275.
204. Hampe C., Bertsch M., Beck K.W., Spicher U., Bohne S., Rixecker G. Influence of high frequency ignition on the combustion and emission behaviour of small two-stroke spark ignition engines // SAE technical paper. 2013. 2013-32-9144.
205. Kuboyama T., Moriyoshi Y., Tanoue K., Hotta E., Imanishi Y., Shimizu N., Iida K. Very lean and diluted SI combustion using a novel ignition system with repetitive pulse discharges // SAE Int. J. Engines. 2009. V.2(2). 2009-32-0119 / 20097119. 2009.
206. High-frequency ignition system based on corona discharge, http://emissions.borgwarner.com/download/produkte/whitepaper_ecoflash_en.pdf; 2016 [accessed 06.09.16.].
207. Bentaleb S., Blin-Simiand N., Jeanney P., Magne L., Moreau N., Pasquiers S., Tardiveau P. Ignition of lean air/hydrocarbon mixtures at low temperature by a single corona discharge nanosecond pulse // Journal Aerospace Lab. 2015. Issue 10. AL10-09.
208. Tardiveau P., Moreau N., Bentaleb S., Postel C. and Pasquiers S. Diffuse mode and diffuse-to-flamimentary transition in a high pressure nanosecond scale corona discharge under high voltage // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009.V.42. 175202.
209. Singleton D., Pendleton S.J. and Gundersen M.A. The role of non-thermal transient plasma for enhanced flame ignition in C₂H₄-air // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011.V. 44. 022001.

210. Ono R. and Oda T. Measurement of gas temperature and OH density in the afterglow of pulsed positive corona discharge // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V.41. 035204.
211. Auzas F., Makarov M., Naidis G. Ignition of propane-air mixtures by RF spark discharge // In: *Proceedings of 19 Int. Symp. on Plasma Chemistry*. Bochum, Germany. 2009.
212. Ju Y., Sun W. Plasma assisted combustion: dynamics and chemistry // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2015. V.48. P.21-83.
213. Popov N.A. Pulsed nanosecond discharge in air at high specific deposited energy: fast gas heating and active particle production // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V.25. 044003.
214. Varella R.A., Saga's J.C., Martins C.A. Effects of plasma assisted combustion on pollutant emissions of a premixed flame of natural gas and air // *Fuel*. 2016. V.184. P. 269–276.
215. Filimonova E., Bocharov A., Bityurin V. Influence of non-equilibrium discharge impact on the low temperature combustion stage in the HCCI engine // *Fuel*. 2018. V.228. P.309-322.
216. Kosarev I.N., Aleksandrov N.L., Kindysheva S.V., Starikovskaia S.M. and Starikovskii A.Yu. Kinetic mechanism of plasma-assisted ignition of hydrocarbons // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V.41. 032002.
217. Kosarev I.N., Aleksandrov N.L., Kindysheva S.V., Starikovskaia S.M. and Starikovskii A.Yu. Kinetics of ignition of saturated hydrocarbons by nonequilibrium plasma: C₂H₆—to C₅H₁₂-containing mixtures // *Combustion and Flame*. 2009. V.156. P.221–233.
218. Popov N.A. Kinetics of plasma-assisted combustion: effect of non-equilibrium excitation on the ignition and oxidation of combustible mixtures // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016.V.25. 043002.
219. Burnette D.D., Shkurenkov I., Adamovich I.V. and Lempert W.R. An examination of nitric oxide kinetics in a plasma afterglow with significant vibrational loading // In: *52nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exposition*. 2014. AIAA Paper 1034.
220. Yin Z., Eckert Z., Adamovich I.V. and Lempert W.R. Time-resolved measurements of temperature species concentrations distributions in air-based mixtures excited by a nanosecond pulse discharge // In: *52nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exposition*. 2014. AIAA Paper 1361.
221. Artem'ev K.V., Kazantsev S.Yu., Kononov N.G., Kossyi I.A., Malykh N.I., Popov N.A., Tarasova N.M., Filimonova E.A. and Firsov K.N. A nonequilibrium plasma accompanying the ignition of methane–oxygen mixtures // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V.46. 055201.
222. Pancheshnyi S.V., Lacoste D.A., Bourdon A. and Laux C.O. Ignition of propane–air mixtures by a repetitively pulsed nanosecond discharge // *IEEE Trans. on Plasma Science*. 2006. V.34. P.2478–8247.
223. Казанцев С.Ю., Кононов И.Г., Косый И.А., Тарасова Н.М., Фирсов К.Н. Воспламенение горючей газовой смеси в замкнутом объёме, инициированное свободно локализованной лазерной искрой // *Физика плазмы*. 2009.Т. 35. С.251-257.
224. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. - М.: Изд-во АН СССР. 1960. 427 С.
225. Bityurin V.A., Bocharov A.N. and Filimonova E.A. About low temperature inflammation of propane and acetaldehyde under assisted combustion // In: *8th Int. Workshop on Magnetoplasma aerodynamics*. Moscow, Russia. 2009. P.101–106.
226. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. - М.: Изд-во АН СССР. 1960. 550 С.
227. Hsieh M.S. and Townend D.T.A. The inflammation of mixtures of air with diethyl ether and with various hydrocarbons at reduced pressures: green flames // *J. Chem. Soc.* 1939. P.332–337.

228. MacCormac M. and Townend D.T.A. An examination of the mechanism by which 'cool' flames give rise to 'normal' flames. Part III. The physical characteristics of the twostage process of ignition of ether–oxygen mixtures // *J. of the Chemical Society*. 1940. 143–150.
229. Badin E.J. The low temperature, low pressure, hydrogen atom initiated combustion of hydrocarbons // *J. of the American Chemical Society*. 1950. V.72. P.1550–1553.
230. Won S.H., Jiang B., Diévert P., Ju Y. and Sohn C. H. New cool flame: establishment and studies of dynamics and kinetics // In: 52nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exposition. 2014. AIAA Paper 0818.
231. Ju Y., Reuter Ch.B., Yehia O.R., Farouk T.I., Won S. H. Dynamics of cool flames // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2019. V. 75. 100787.
232. Vanhove G., Boumehdi M.-A., Shcherbanev S., Fenard Y. Desgroux P., Starikovskaia S.M.. A comparative experimental kinetic study of spontaneous and plasma-assisted cool flames in a rapid compression machine // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2017. V.36. P. 4137–4143.
233. Tsolas N., Lee J.G., Yetter R.A. Flow reactor studies of non-equilibrium plasma-assisted oxidation of n-alkanes // *Philosophical Transactions Royal Society A*. 2015. V.373. 20140344.
234. Pan J., Shu G. & Wei H. Interaction of flame propagation and pressure waves during knocking combustion in spark-ignition engines // *Combustion Science and Technology*. 2014. V.186 (2). P. 192-209.
235. Quintens H., Strozzi C., Zitoun R., Bellenoue M. Deflagration/autoignition/detonation transition induced by flame propagation in an n-decane/O₂/Ar mixture // *Flow Turbulence Combust.* 2019. V.102. P. 735-755.
236. Wei H., Chen C., Shu G., Liang X., Zhou L. Pressure wave evolution during two hotspots autoignition within end-gas region under internal combustion engine-relevant conditions // *Combustion and Flame*. 2018. V.189. P.142–154.
237. Terashima H., Koshi M. Mechanisms of strong pressure wave generation in end-gas autoignition during knocking combustion // *Combustion and Flame*. 2015. V.162. P.1944–1956.
238. Pan J., Shu G., Zhao P., Wei H., Chen Z. Interactions of flame propagation, auto-ignition and pressure wave during knocking combustion // *Combustion and Flame*. 2016. V. 164. P. 319–328.
239. Bhagatwala A., Sankaran R., Kokjohn S., Chen J. H. Numerical investigation of spontaneous flame propagation under RCCI conditions // *Combustion and Flame*. 2015. V.162. P. 3412–3426.
240. Ju Y., Lefkowitz J.K., Reuter C.B., Won S.H., Yang X., Yang S., Sun W., Jiang Z., Chen Q. Plasma assisted low temperature combustion // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2015. V.36 (1). P. 85–105.
241. Nagaraja S., Sun W., Yang V. Effect of non-equilibrium plasma on two-stage ignition of n-heptane // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2015. V.35 (3). P. 3497-3504.
242. Gururajan V., Egolfopoulos F. N. Transient plasma effects on the autoignition of DME/O₂/Ar and C₃H₈/O₂/Ar mixtures // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2017. V. 36 (3). P. 4165-4174.
243. Starik A.M., Kozlov V.E. and Titova N.S. On the influence of singlet oxygen molecules on characteristics of HCCI combustion: A numerical study // *Combustion Theory and Modelling*, 2013. V.17, No. 4. P.579–609.
244. Starik A.M., Kozlov V. E. and Titova N. S. modeling study of the possibility of HCCI combustion improvement via photochemical activation of oxygen molecules // *Energy & Fuels*. 2014. V.28. P.2170–2178.

245. Кавтарадзе Р.З., Сергеев С.С. Новый альтернативный (частично-гомогенный) процесс сгорания как способ снижения оксидов азота и сажи в продуктах сгорания дизеля // Теплофизика высоких температур. 2014. Т.52. №2. С.294-309.
246. Naidis G.N. Modelling of transient plasma discharges in atmospheric-pressure methane-air mixtures // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V.40. 4525-4531.
247. Han J., Yamashita H. Numerical study of the effects of non-equilibrium plasma on the ignition delay of a methane-air mixture using detailed ion chemical kinetics // Combustion and Flame. 2014.V.161. P. 2064-2072.
248. Tholin F., Lacoste D.A., Bourdon A. Influence of fast-heating processes and O atom production by a nanosecond spark discharge on the ignition of a lean H₂-air premixed flame // Combustion and Flame. 2014.V.161. P.1235-1246.
249. Breden D., Raja L. L., Idicheria Ch. A., Najt P. M., and Mahadevan Sh. A numerical study of high-pressure non-equilibrium streamers for combustion ignition application // J. Appl. Phys. 2013. V.114. 083302.
250. Mittal G., Sung C.-J. A rapid compression machine for chemical kinetics studies at elevated pressures and temperatures // Combustion Science and Technology. 2007. V.179. P. 497-530.
251. Басевич В.Я., Фролов С.М. Кинетика голубых пламен при газофазном окислении и горении углеводородов и их производных // Успехи химии. 2007. Т.76. №9. С.927-944.
252. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М. Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: переход от C₁-C₄ к C₅H₁₂ // Химическая физика. 2009. Т. 28. № 8. С. 59-66.
253. Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов Ф.С., Фролов С.М. Детальный кинетический механизм многостадийного окисления и горения изооктана. Химическая физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 32-41.
254. Buda F., Bounaceur R., Warth V., Glaude P.-A., Fournet R. and Battin-Leclerc F. Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C₄ to C₁₀ between 600 and 1200 K // Combustion and Flame. 2005. V.142. P.170-186.
255. Cord M., Husson B., Huerta J.C.L. et al. Study of the low temperature oxidation of propane // J. Phys. Chem. A. 2012, V.116. P. 12214 -12228.
256. Drakon A., Eremin A., Matveeva N., Mikheyeva E. The opposite influences of flame suppressants on the ignition of combustible mixtures behind shock waves // Combustion and Flame. 2017. V.176. P. 592-598.
257. Басевич В.Я., Веденеев В.И., Фролов С.М., Романович Л.Б. Неэкстенсивный принцип построения механизмов окисления и горения нормальных алкановых углеводородов: переход от C₁-C₂ к C₃H₈ // Химическая физика. 2006. Т.25. №11. С.87-96.
258. Konnov A.A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5 <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov>. 2000.
259. Konnov A A 2000 Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion modeling // Eurasian Chem. Technol. J. 2 257-64.
260. Prince J.C. and Williams F.A. Short chemical-kinetic mechanisms for low-temperature ignition of propane and ethane // Combustion and Flame. 2012. V. 159. P. 2336-2344.
261. Варнатц Ю., Маас У., Дибл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. - М.: Физматлит, 2003 г., 351 С. Перевод с английского: Warnatz J., Maas U. and Dibble R.W. Combustion. Physical and chemical

- fundamentals, modeling and simulations, experiments, pollutant formation. - New-York: Spinger, 2001.
262. Wilk R.D., Cernansky N.P. and Cohen R.S. The oxidation of propane at low and transition temperatures // *Combustion Science and Technology*. 1986. V.49. P. 41–78.
263. Амиров Р.Х., Железняк М.Б., Филимонова Е.А. Моделирование процессов очистки в дымовых газах, инициируемых периодическим коронным разрядом // Препринт ИВТАН № 1-403. – М.: 1997. 62 С.
264. Dobrovolskaya A., Filimonova E., Bityurin V., Bocharov A., Klyuchnikov N. Different numerical approaches for simulation of combustion wave initiation by electrical discharge // *AIP Conference Proceedings*. 2018. V.1978(1). 470074.
265. Битюрин В.А., Бочаров А.Н., Филимонова Е.А. Влияние электрического разряда на многостадийность воспламенения: химическая кинетика и практическое применение / В: *Энциклопедия низкотемпературной плазмы, серия Б, т. IX-4 "Магнитоплазменная аэродинамика"*, под ред. В.А. Битюрин и В.Е. Фортва. - М.: Янус-К, 2014. С. 229-240. ISBN 978-5-8037-0619-9.
266. Гордин К.А., Масленников В.М., Филимонова Е.А. Оценка уровня эмиссии оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру сгорания газотурбинной установки // *Теплофизика высоких температур*. 2013, Т. 51. №6. С. 937-944.
267. Artem'ev K.V., Berezhetskaya N.K., Kazantsev S.Yu., Kononov N.G., Kossyi I.A., Popov N.A., Tarasova N.M., Filimonova E.A., Firsov K.N. Fast combustion waves and chemi-ionization processes in a flame initiated by a powerful local plasma source in a closed reactor // *Philosophical Transactions Royal Society A*. 2015. V. 373. 20140334.
268. Matzing H. Chemical kinetics of flue gas cleaning by electron beam // *Tech. Report Kemforschungszentrum Karlsruhe. KfK 4494*. 1989.
269. Miller J.A., Bowman C.T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // *Progress in Energy and Combustion Science*. 1989. V. 15. P. 287.
270. Бычков Ю.Л., Юровский В.А. Моделирование пучковой плазмы паров воды // *Теплофизика высоких температур*. 1993. Т. 31. № 1. С. 8.
271. Заслонко И.С., Тереза А.М., Кулиш О.Н., Желдаков Д.Ю. Кинетические аспекты снижения уровня окиси азота в продуктах горения с помощью добавок аммиака ($D_e\text{-NO}_x$) // *Химическая физика*. 1992. Т. 11. С. 1491.
272. Бочков М.Б., Ловачев Л.А., Четверушкин Б.П. Химическая кинетика образования NO_x при горении метана в воздухе // *Математическое моделирование*. 1992. Т. 4. С. 3.
273. Смит К., Томсон Р. Численное моделирование газовых лазеров.- Пер. с англ., М.: Мир, 1981. 516 С.
274. Косый И.А., Костинский А.Ю., Матвеев А.А., Силаков В.П. Плазмохимические процессы в неравновесной азотно-кислородной смеси // *Труды ИОФАН*. 1994. Т. 47. С. 37.
275. Vaulch D.L., Bowman C.T., Cobos D.J., Cox R.A., Just Th. et al. Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement II // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2005. V.34 (3). P. 757-1397.
276. Басевич В.Я., Веденеев В.И., Арутюнов В.С. Кинетическое моделирование возникновения и распространения холодных пламен в смесях CH_3CHO с O_2 // *Химическая физика*. 1999. Т.18. № 6. С.40-48.
277. Веденеев В.И., Романович Л.Б., Басевич В.Я. и др. Экспериментальное изучение и кинетическое моделирование отрицательного коэффициента скорости реакций в богатых

- смесях пропана с кислородом // Известия Академии наук. Серия химическая. 1997. № 12. С. 2120-2124.
278. Басевич В.Я., Веденеев В.И., Романович Л.Б. Моделирование голубых пламен при многостадийном самовоспламенении ацетальдегида // Химическая физика. 2003. Т.22. № 7. С.60-64.
279. Manion J.A., Huie R.E., Levin R.D., Burgess D.R.Jr., Orkin V.L., Tsang W., McGivern W.S., Hudgens J.W., Knyazev V.D., Atkinson D.B., Chai E., Tereza A.M., Lin C-Y., Allison T.C., Mallard W.G., Westley F., Herron J.T., Hampson R.F., Frizzell D.H., NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2015.09, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899–8320. <http://kinetics.nist.gov>, 2018.
280. Philimonova E.A., Zhelezniak M.B., Philimonov D.A. Programs and database of chemical reactions for cleaning of gas flow using plasma source of chemically active molecules // In: Scientific Program and Abstracts of 14th International CODATA Conf. 18-22 September. 1994. Chambéry, France. P. 78.
281. Деминский М.А., Чернышева И.В., Уманский С.Я., Стрелкова М.И., Баранов А.Е., Кочетов И.В., Напартович А.П., Соммерер Т., Садюги С., Хербон Дж., Потапкин Б.В. Низкотемпературное воспламенение метановоздушной смеси под действием неравновесной плазмы // Химическая физика. 2013. Т. 32. № 7. С. 1–15.
282. Битюрин В.А., Бочаров А.Н. Магнитогидродинамическое взаимодействие при обтекании затупленного тела гиперзвуковым воздушным потоком // Механика жидкости и газа. 2006. №5. С.188-203.
283. Bityurin V.A., Bocharov A.N. and Filimonova E.A. Simulation of the physical and chemical processes in the chemical compression reactor / In: Combustion and atmospheric pollution, Edited by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. – M.: Torus Press Ltd., 2003. P.188-191. ISBN 5-94588-021-3.
284. Термодинамические свойства индивидуальных веществ /Под ред. В.П.Глушко. -М.: «Наука», 1978. Т. 1, книга 2.
285. Frenklach M. and Bornside D.E. Shock-initiated ignition in methane-propane mixtures // Combustion and Flame. 1984. V. 56. P. 1-27.
286. Seery D.J. and Bowman C.T. An experimental and analytical study of methane oxidation behind shock waves // Combustion and Flame. 1970. V. 14. P. 37-48.
287. Spadaccini L.J. and Colket M.B. Ignition delays in $\text{CH}_4\text{-O}_2$ and $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-O}_2$ mixtures // Progress in Energy and Combustion Science. 1994. V. 20. P.431-60.
288. Kosarev I.N., Pakhomov A.I., Kindysheva S.V., Anokhin E.M. and Aleksandrov N.L. Nanosecond discharge ignition in acetylene-containing mixtures // Plasma Sources Sci. Technol. 2013. V.22. 045018.
289. Kane G.P. The two-stage auto-ignition of hydrocarbons and "knock" // Proc. of the Royal Society. A. 1938 .V.167. P. 63-80.
290. Won S.H., Jiang B., Diévar P., Ju Y., Sohn C.H. New cool flame: establishment and studies of dynamics and kinetics // In: 52nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exposition. 2014. National Harbor, Maryland. AIAA paper 2014-0818.
291. Zhang X., Ye L., Li Y., Zhang Y., Cao Ch., Yang J., Zhou Zh., Huang Zh., Qi F. Acetaldehyde oxidation at low and intermediate temperatures: An experimental and kinetic modeling investigation // Combustion and Flame. 2018. V.191.P. 431–441.

292. Tao T., Sun W., Hansen N., Jasper Ah.W., Moshammer K., Chen B., Wang Zh., Huang C., Dagaut Ph., Yang B. Exploring the negative temperature coefficient behavior of acetaldehyde based on detailed intermediate measurements in a jet-stirred reactor // *Combustion and Flame*. 2018. V.192 P.120–129.
293. Herzler J., Jerig L. and Roth P. Shock-tube study of the ignition of propane at intermediate temperatures and high pressures // *Combust. Sc. and Tech*. 2004.V.176. P.1627-1637.
294. Cadman Ph., Thomas G.O. and Butler Ph. The auto-ignition of propane at intermediate temperatures and high pressures // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2000. V.2. P. 5411-5419.
295. Petersen E.L., Kalitan D.M., Barrett A.B., Reeha S.C., Mertens J.D., Beerer D.J., Hack R.L., McDonnell V.G. New syngas/air ignition data at lower temperature and elevated pressure and comparison to current kinetics models // *Combustion and Flame*. 2007. V.149. P. 244-247.
296. Dryer F.L., Chaos M. Ignition of syngas/air and hydrogen/air mixtures at low temperatures and high pressures: Experimental data interpretation and kinetic modeling implications // *Combustion and Flame*. 2008. V.152. P. 293-299.
297. Дракон А.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Петрушевич Ю.В., Старостин А.Н., Таран М.Д., Фортов В.Е. Влияние квантовых эффектов на инициирование воспламенения и детонации // *ЖЭТФ*. 2014. Т.145. №5. С.943-957.
298. Petersen E.L., Davidson D.F., Hanson R.K. Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH_4/O_2 mixtures at high pressures and intermediate temperatures // *Combustion and Flame*. 1999. V.117. P.272-290.
299. Gallagher S.M., Curran H.J., Metcalfe W.K., Healy D., Simmie J.M., Bourque G.. A rapid compression machine study of the oxidation of propane in the negative temperature coefficient regime // *Combustion and Flame*. 2008. V.153. P.316–333.
300. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., and Curran H.J. Oxidation of C1-C5 alkane quaternary natural gas mixtures at high pressures // *Energy&Fuels*. 2010. V.24. P.1521–1528.
301. Titova N.S., Kuleshov P.S., Favorskii O.N., Starik A.M. The features of ignition and combustion of composite propane-hydrogen fuel: Modeling study // *Inter. J. of Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 6764-6773.
302. Sung C.-J., Curran H.J. Using rapid compression machines for chemical kinetics studies // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2014. V.44.P. 1–18.
303. Konnov A.A., Mohammad A., Kishore V.R., Kim N.I., Prathap Ch., Kumar S. A comprehensive review of measurements and data analysis of laminar burning velocities for various fuel+air mixtures // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2018. V.68. P.197-267.
304. Vagelopoulos Ch.M., Egolfopoulos F.N. Direct experimental determination of laminar flame speeds // *In: 27th Symposium (International) on Combustion*. 1998.V.27 (1). P. 513-519.
305. Gibbs G.J., Calcote H.F. Effect of molecular structure on burning velocity // *J. Chem. Eng. Data*, 1959. V.4 (3). P. 226-237.
306. Ebaid M.S.Y. and Al-Khishali K.J.M. Measurements of the laminar burning velocity for propane: air mixtures // *Advances in Mechanical Engineering*. 2016. V. 8(6). P.1–17.
307. Martz J.B., Lavoie G.A., Im H.G., Middleton R.J., Babajimopoulos A., Assanis D.N. The propagation of a laminar reaction front during end-gas auto-ignition // *Combustion and Flame*. 2012. V.159. P. 2077–2086.
308. Warnatz J. The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames // *In: 18th Symp.(Inter.) on Combustion*. The Combustion Institute. 1981. P.369-384.

309. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty B.E.N.W., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Jr W.C.G., Lissianski V.V., and Qin Z., GRI Mech 3.0. 2000.
310. Bityurin V., Bocharov A., Filimonova E. Effect of nitrogen oxide on ignition of non-premixed system // In: 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition. 2006. Reno, US. AIAA 2006-1218.
311. Bityurin V.A., Bocharov A.N. and Filimonova E.A. // Numerical investigation of NO effect on the ignition of hydrogen and hydrocarbons in non-premixed layers of cold fuel and hot air // In: Proc. of The 17 Inter. Symp on Plasma Chemistry. 2005. Toronto, Canada.
312. Масленников В.М., Штеренберг В.Я. Высокоэкономичная парогазовая установка для совместного производства электроэнергии и тепла // Теплофизика высоких температур. 2011. Т.49. №5. С.777.
313. Correa S.M. A Review of NO_x formation under gas-turbine combustion conditions // Combustion Science and Technology. 1992. V. 87. P. 329.
314. Landman M. J., Derksen M. A. F., Kok J. B. W. Effect of combustion air dilution by water vapor or nitrogen on NO_x emission in a premixed turbulent natural gas flame: an experimental study // Combustion Science and Technology. 2006. V.178. P. 623.
315. Matynia A., Delfau J.-L., Pillier V., Vovelle C. Comparative study of the influence of CO₂ and H₂O on the chemical structure of lean and rich methane-air flames at atmospheric pressure // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2009. V. 45. № 6. P. 635.
316. Dibelius N.R., Hilt M.B., Johnson R.H. Reduction of nitrogen oxides from gas turbines by steam injection // Paper of the ASME. 1971. №58. P.76.
317. Zhao D., Yamashita H., Kitagawa K., Arai N., Furuhashi T. Behavior and effect on NO_x formation of OH radical in methane-air diffusion flame with steam addition // Combustion and flame. 2002. V. 130. P.352.
318. Филимонова Е.А. Расчет уровня эмиссии оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру сгорания газотурбинной установки // В: Всероссийская научно-техническая конференция «Авиадвигатели XXI века». Москва. 2015.
319. Масленников В.М., Алексеев В.Б., Выскубенко Ю.А., Цалко Э.А., Антошин А.И. Проведение проблемно ориентированных исследований и разработка научнотехнических решений создания экологически чистой парогазовой установки нового поколения для комбинированной выработки тепловой и электрической энергии образования NO_x в камере сгорания теплофикационной парогазовой установки. Отчет по Госконтракту № 16.516.11.6144. -М., 2012.
320. Эккерт Э.-Р., Дрейк Р.-М. Теория тепло- и массообмена. / Пер. с англ., под ред. Лыкова А. В. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1961. 680 С.
321. Казанцев С.Ю., Кононов И.Г., Косый И.А., Попов Н.А., Тарасова Н.М., Фирсов К.Н. Иницирование воспламенения горючей газовой смеси в замкнутом объеме излучением мощного импульсного CO₂-лазера // Квантовая электроника. 2012. Т. 42(1). С. 65-70.
322. Fialkov A.B. Investigations on ions in flames // Progress in Energy and Combustion Science. 1997. V. 23, P. 399-528.
323. Игнатъев А. Б., Казанцев С. Ю., Кононов И. Г., Марченко В. М., Феофилактов В. А., Фирсов К. Н. О возможности контроля волнового фронта широкоапертурного HF(DF)-лазера методом тальбот-интерферометрии // Квантовая электроника. 2008. V. 38(1). P.69–72.
324. Rodrigues J.M., Agneray A., Jaffrezic X., Bellenoue M., Labuda S., Leys C., Chernukho A.P., Migoun A.N., Cenian A., Savel'ev A.M., Titova N.S. and Starik A.M. Evolution of charged species

- in propane/air flames: mass-spectrometric analysis and modeling // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2007.V. 6. P. 161-172.
325. Голант В.Е. СВЧ-методы исследования плазмы. — М.: Сов. радио. 1968. 390 С.
326. Бережецкая Н.К., Грицинин С.И., Копьёв В.А., Косый И.А., Кулешов П.С., Попов Н.А., Старик А.М., Тарасова Н.М. Воспламенение горючей смеси в замкнутом объёме, инициированное мощным электрическим разрядом // *Физика плазмы.* 2009. Т.35, С. 520-532.
327. Eraslan A.N. and Brown R.C. Chemiionization and ion-molecule reactions in fuel-rich acetylene flames // *Combustion and Flame.* 1988. V.74(1). P. 19-37.
328. Neau A., Al Khalili A., Rosen S., Le Padellec A. et al. Dissociative recombination of D_3O^+ and H_3O^+ : Absolute cross sections and branching ratios // *J. Chem. Phys.* 2000. V.113. P.1762.
329. Mul P.M., McGowan J.Wm., Defrance P. and Mitchell J.B.A. Merged electron-ion beam experiments. V. Dissociative recombination of OH^+ , H_2O^+ , H_3O^+ and D_3O^+ // *J. of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* 1983. V.16. P. 3099-3108.
330. Barkhudarov E.M., Berezhetskaya N.K., Kop'ev V.A., Kossyi I.A., Popov N.A., Taktakishvili M.I. and Temchin S.M. Ring-shaped electric discharge as an igniter of gas mixtures // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010.V. 43. P.9.
331. Старик А.М., Титова Н.С. Кинетика образования ионов при объемной реакции метана с воздухом // *Физика горения и взрыва.* 2002. Т. 38. № 3. С.3 -19.
332. <http://www.lxcat.laplace.univ-tlse.fr>
333. Calcote H.F. Ions and electron profiles in flames // In: Ninth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute. Pittsburgh, PA. - New York: Academic Press. 1962. P. 622.
334. Pancheshnyi S. Role of electronegative gas admixtures in streamer start, propagation and branching phenomena // *Plasma Sources Sci.Technol.* 2005. V. 14. P. 645-653.
335. Ihta Y. and Furutani M. Identification of cool and blue flames in compression ignition // *Archivum combustionis, Polish Academy of Sciences.* 1991. V.11, No. 1~2, P. 43-52.
336. Ernest C.T., Bauer D., Hynes A. J. High-resolution absorption cross sections of formaldehyde in the $30285\text{--}32890\text{ cm}^{-1}$ (304–330 nm) spectral region // *J. Phys. Chem. A.* 2012.V.24. P. 5910-5922.
337. Lee S.-H. and Chen I-Ch. Axis switching in the $(B^2A') - (X^2A')$ transition of HCO and fluorescence lifetimes of the $B^2A'(0,0,0)$ rotational states // *J. Chem. Phys.* 1996.V.105 (7), No.15. P. 2583-2590.
338. Adamson G.W. The spectroscopy of the formyl radical // Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy. - Massachusetts Institute of Technology, US. 1994.
339. Басевич В.Я., Веденеев В.И., Фролов С.М., Романович Л.Б. Холодные и голубые пламена при окислении метана // *Химическая физика.* 2005. Т.24. №2. С. 77-81.
340. Bark Yu.B., Barkhudarov E.M., Kozlov Yu.N., Kossyi I.A., Silakov V.P., Taktakishvili M.I. and Temchin S.M. Slipping surface discharge as a source of hard UV radiation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000.V.33. P. 859-863.
341. Bityurin V.A., Vocharov A.N. and Filimonova E.A. About low temperature inflammation of propane and acetaldehyde under assisted combustion // In: 8th Int. Workshop on Magnetoplasma aerodynamics. Moscow, Russia. 2009. P. 36-39.
342. Тишин А.П., Александров Э.Л., Родионов А.В. и др. Воздействие полетов ракет на озонный слой земли // *Химическая физика.* 1993. Т.12. № 9. С.1184.
343. Оран, Э., Борис, Дж. Численное моделирование реагирующих потоков. - М.: Мир, 1990 г. 660 С. / Пер. с англ.: Oran E.S., Boris J.P. Numerical simulation of reactive flow. - New York: Elsevier, 1987.
344. Щетинков Е.С. Физика горения газов. - М.: Наука. 1965. 739 С.

345. Обухов Л.М. Турбулентность и динамика атмосферы. – Ленинград: Изд-во Гидрометеоздат. 1988. 414 С.
346. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М.: Наука, 1984.
347. Batenin V.M., Bityurin V.A., Bocharov A.N., Tolchinsky L.S., Filimonova E.A. Computational model for chemical compression reactor with gaseous working body // In: Proceedings of 13th International Conference on MHD Electrical Power Generation and High Temperature Technologies. Beijing, China. 1999.
348. Schmitt M., Frouzakis Ch.E., Wright Y.M., Tomboulides A.G. and Bouloucho K. Investigation of wall heat transfer and thermal stratification under engine-relevant conditions using DNS // Int. J. Engine Research. 2016. V.17(1). P. 63–75.
349. Г.Г. Черный. Газовая динамика. - М.: Наука. 1988. 424 С.
350. Filimonova E.A. and Zhelezniak M.B. Formation and removal of toxic impurities in the automobile exhaust gases / In: Combustion and atmospheric pollution. Edited by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. – М.: Torus Press Ltd., 2003. P.483-488. ISBN 5-94588-021-3.
351. Slanger T.G., Blak D. Quenching of $N(^2D)$ by N_2 and H_2O // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 11. P. 4442.
352. Амиров Р.Х., Железняк М.Б., Филимонова Е.А. Моделирование синтеза озона и конверсии оксидов серы и азота, используя стримерную корону // В: Сб. Теория и практика электрических разрядов в энергетике. Под ред. А.Ф. Дьякова. ЮЦПК РП “Южэнерготехнадзор”, 1997. С.287-313.
353. Filimonova E.A., Kim H.K. and Park I.H. Simulation of NO_x removal from diesel engine exhaust by pulsed corona and dielectric barrier discharge // Journal of accelerator and plasma research. (ISSN 1225-9896), 1999. V.4, No.2, P.39-47.
354. Amirov R.H., Filimonova E.A. and Zhelezniak M.B. Modeling of NO_x , SO_2 , VOC removal by pulsed corona and dielectric barrier discharge // Chapter in the book: Advances in Plasma Physics Research, Volume I, Edited by Francois Gerard. – India: Nova Science Pub Inc, 2001-06. P.207-254. ISBN 10 1560729465, ISBN 13 9781560729464.
355. Amirov R.H., Filimonova E.A. and Zhelezniak M.B., Modeling of NO_x , SO_2 , VOC removal by pulsed corona and dielectric barrier discharge // Int. J. of Magnetohydrodynamics, Plasma and Space Research. 2001. V.10. No.4. P.281-323.
356. Kim H.T., Chung Y.-S., Whang M.-W. and Filimonova E.A. A study on NO_x removal efficiency depending on electrode configurations of silent discharges // J. of the Korean Institute for Industrial Safety. 2002. V.17. No.3.P.112-117.
357. Амиров Р.Х., Десятерик Ю.Н., Железняк М.Б., Филимонова Е.А., Чо Ч.О. Конверсия оксидов серы и азота в импульсно-периодическом коронном разряде // Физика плазмы. 1998. Т.24. №.12. С.1141.
358. Filimonova E.A. and Amirov R.H. The modelling of the removal NO_x in diesel engine exhaust by barrier discharge // In: Contributed Papers of Int. Symp. on High Pressure, Low temperature Plasma Chemistry (Hakone VI), Cork, Ireland. 1998. P. 230-234.
359. Braun D., Kuchler U. and Pietsch G. Microdischarges in air-fed ozonizers // J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. V.24. P. 564–572.
360. Ehlbeck J., Muller S., Schwarz J., Conrads J.P.F. et al. // In: Proc. of Int. Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, (Hakone VI), Cork, Ireland. 1998. P. 255–259.
361. Полинг Л. Общая химия. - Пер. с англ. М.: Мир. 1974. 848 С.

362. Biturin V.A., Filimonova E.A., Naidis G.V. Simulation of naphthalene conversion in biogas initiated by pulsed corona discharges // *IEEE Trans. on Plasma Science*. 2009. V.37. № 6. Part 1. P. 911-919.
363. Miessner H., Francke K.-P. and Rudolf R. Plasma-enhanced HC-SCR of NO_x in the presence of excess oxygen // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2002. V.36. P.53-62.
364. Atkinson R. Atmospheric reactions of alkoxy and β-hydroxyalkoxy radicals // *Int. J. Chem. Kinet.* 1997. V.29. P.99.
365. Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1997. V.26. No 2. P.215.
366. Orlandini I. and Riedel U. 2000. <<http://realflow.iwr.uni-heidelberg.de/~riedel/coronaec.html>>
367. Morgan W.L. and Penetrante B.M. ELENDIF: A time-dependent Boltzmann solver for partially ionized plasmas // *Comp. Phys. Comm.* 1990.V.58. P.127-152.
368. Phelps A.V. and Pitchford L.C. Anisotropic scattering of electrons by N₂ and its effect on electron transport // *Phys. Rev. A*. 1985.V. 31. P.2932–2949.
369. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. - М.: Наука, 1980. 310 С.
370. Melton C.E. Cross sections and interpretation of dissociative attachment reactions producing OH⁻, O⁻, and H⁻ in H₂O // *J. Chem. Phys.* 1972.V.57. P.4218-4225.
371. Yousfi M., Azzi N., Gallimberti I. and Stangherlin I. Electron-molecule collision cross sections and electron swarm parameters in some atmospheric gases (N₂, O₂, CO₂ and H₂O). Database collection, Toulouse-Padova unpublished. 1987.
372. Allen N.L., Ghaffar A. The variation with temperature of positive streamer properties in air // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1995. V.28. P.338.
373. Hoard J., Wallington T.W., Bretz R.L. and Malkin A. Products and intermediates in plasma catalysis of simulated diesel exhaust // In: *Proc.3rd Int. Symp. on Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control*. Seogwipo, Cheju Island, Republic of Korea. 2001. P. 176-180.
374. Koda S., Endo Y., Tsuchiya S. and Hirota E. Branching ratios in O(³P) reactions of terminal olefins studied by kinetic microwave absorptions spectroscopy // *J. Phys. Chem.* 1991. V.95. P.1241.
375. Dorai R. Modeling of Plasma Remediation of NO_x Using global kinetic models accounting for hydrocarbons / MS Thesis. University of Illinois. 2000. <http://uigelz.ece.uiuc.edu>.
376. Hammer T., Kishimoto T., Krutzsch B. Plasma-enhanced adsorption and reduction on lean NO_x-catalysts // *SAE Technical Paper Ser.* 2001. No 2001-01-3567.
377. Филимонова Е.А. и Амиров Р.Х. Моделирование конверсии оксидов азота и серы в стримерной короне в присутствии углеводородов // В: *Сборник материалов 3-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии*. Плес, Россия. 2002. С.179.
378. Aardahl C.L., Habeger C.F., Balmer M.L. Plasma-enhanced catalytic reduction of NO_x in simulated lean exhaust // *SAE Technical Paper Ser.* 2000. No 2000-01-2961.
379. Biturin V.A., Filimonova E.A. and Naidis G.V. Mechanisms of conversion of heavy hydrocarbons in biogas initiated by pulsed corona discharges / In: *Plasma Assisted Decontamination of Biological and Chemical Agents*, NATO ASI Series, Ed. by S.Gucery and V. Smirnov, Springer, 2008. P.135.
380. V.A. Biturin, E.A. Filimonova, R.A.B.P. Kerst, G.V. Naidis and A.J.M. Pemen. The modeling of tar removal from biogas stimulated by a pulse corona discharge // In: *Proc. of VIIth International Conference on Gas Discharges and Their Applications*, China.2006.

381. Filimonova E.A. and Naidis G.V. Effect of gas mixture composition on tar removal process in a pulsed corona discharge reactor // *J. of Physics: Conference Series*. 2010. V. 257. 012018.
382. Phelps A.V. Compilation of electron cross sections. ftp://jila.colorado.edu/collision_data/electronneutral/electron.txt
383. Железняк М.Б., Мнацаканян А.Х., Сизых С.В. Фотоионизация смесей азота и кислорода излучением газового разряда // *Теплофизика высоких температур*. 1982.Т.20, N3, С.423-428.
384. Penney G.W. and Hummert G.T. Photoionization measurements in air, oxygen and nitrogen // *J. of Applied Physics*. 1970.V. 41. P. 572-577.
385. Zipf E. C. and McLaughlin R.W. On the dissociation of nitrogen by electron impact and by EUV photo-absorption // *Planet. Space Sci.* 1978.V.26, P. 449-462.
386. Cao Y.S. and Johnsen R. Recombination of N_4^+ ions with electrons // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 7356-7359.
387. Rowe B. R., Vallee F., Queffelec J.L., et al. The yield of oxygen and hydrogen atoms through dissociative recombination of H_2O^+ with electrons // *J. Chem. Phys.* 1970. V.88. P. 845–850.
388. Viggiano A.A. Ehlerding A., Hellberg F. et al. Rate constants and branching ratios for the dissociative recombination of CO_2^+ // *J. Chem. Phys.* 2005.V.122. 226101.
389. Lifshits A., Tamburu C. and Dubnikova F. Reaction of 1-naphthyl radicals with ethylene. Single pulse shock tube experiments, quantum chemical, transition state theory, and multiwell calculations // *J. Phys. Chem. A*. 2008. V.112. P.925-933.
390. Itikawa Y. Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2006. V.35. P. 31.
391. Itikawa Y. and Mason N. Cross sections for electron collisions with water molecules // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2005. V.34. P.1.
392. Yousfi M., Bekstein A., Merbahi N., Eichwald O. et al. Basic data for atmospheric pressure non-thermal plasma investigations in environmental and biomedical applications // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2010.V.19. 034004.
393. Попов Н.А. Эволюция состава отрицательных ионов в послесвечении стримерного разряда в воздухе // *Физика плазмы*. 2010. Т.36. С.867-873.
394. Filimonova E.A and Bityurin V.A. Discharge effect on the chemical kinetics of negative temperature coefficient in propane-air mixture // In: Proceedings of “The XXth International Conference on Gas Discharges and their Applications”. Orléans, France. 2014. P.670-673.
395. Filimonova E.A., Bityurin V.A. Effect of primary radicals coming from discharge operation on negative temperature coefficient in C_3H_8 –air mixture // In: 31 Inter. conference on phenomena in ionized gases (ICPIG). Granada, Spain. 2013. PS4-068.
396. Bityurin V.A. and Filimonova E.A. Plasma-assisted mechanism of multistage self-ignition onset. // In the book: Transient combustion and detonation phenomena: fundamentals and applications, Edited by G.D. Roy and S.M. Frolov. -M: Torus Press, 2014. P. 83-89.
397. Stepanyan S.A., Starikovskiy A.Yu., Popov N.A. and Starikovskaia S.M. A nanosecond surface dielectric barrier discharge in air at high pressures and different polarities of applied pulses: transition to filamentary mode // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2014. V.23. 045003.
398. Ono R., Teramoto Y. and Oda T. Gas density in a pulsed positive streamer measured using laser shadowgraph // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V.43. 345203.
399. Janev R.K. and Reiter D. Collision processes of $C_2,3Hy$ and $C_2,3Hy^+$ hydrocarbons with electrons and protons // *Phys. Plasmas*. 2004. V.11. P.780-829.

400. Moreau N., Pasquiers S., Blin-Simiand N. et al. Propane dissociation in a non-thermal high-pressure nitrogen plasma // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V.43. 285201.
401. Popov N.A. Fast gas heating in nitrogen–oxygen discharge plasma: I. Kinetic mechanism // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V.44. 285201.
402. Chen Z., Burke M.P. and Ju Y. On the critical flame radius and minimum ignition energy for spherical flame initiation // *Proceedings of the Combustion Institute.* 2011. V.33. 1219-1226.
403. Comprehensive chemical kinetics // In: *Low-temperature combustion and autoignition* / Ed. Pilling M.J. -Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1997. V. 35. P. 793.
404. Filimonova E.A., Bocharov A.N., Dobrovolskaya A.S., Bityurin V.A. Influence of nanoseconds pulsed discharges on the composition of intermediate and final combustion products in the HCCI engine // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2019. V.39. № 3. P. 683-694.
405. Dahlstrom J., Schönborn A., Tunestal P. and Johansson B. Experimental evaluation of a novel high frequency ignition system using a flow-reactor set-up // *SAE International.* 2013. 2013-01-2564.
406. Kosarev I.N., Khorunzhenko V.I., Mintoussov E.I., Sagulenko P.N., Popov N.A. and Starikovskaia S.M. A nanosecond surface dielectric barrier discharge at elevated pressures: time-resolved electric field and efficiency of initiation of combustion // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2012.V.21. 045012.
407. Bohne S., Rixecker G., Brichzin V. and Becker M. High-frequency ignition system based on corona discharge // *MTZ Worldw.* 2014. V.75. P.30–35.
408. Filimonova E.A., Dobrovolskaya A.S., Bocharov A.N., Bityurin V.A., Naidis G.V. Formation of combustion wave in lean propane-air mixture with a non-uniform chemical reactivity initiated by nanosecond streamer discharges in the HCCI engine // *Combustion and Flame.* 2020. V.215. P. 401-416.
409. Dobrovolskaya A.S., Filimonova E.A., Bityurin V.A., Bocharov A.N. Numerical study of combustion-wave propagation initiated by non-equilibrium discharge // *J. of Physics. Conference Series.* 2019. V.1147. 012054.
410. Зубков А.И., Тирский Г.А., Левин В.А., Сахаров В.И. Снижение тел в атмосфере Земли и планет со сверх- и гиперзвуковыми скоростями при наличии физикохимических превращений, теплообмена и излучения. / Отчет № 4507. - М.: НИИ механики МГУ, 1998.
411. Андриатис А.В., Жлуктов С.А., Соколова И.А. Транспортные коэффициенты смеси воздуха химически неравновесного состава // *Матем. моделирование.* 1992. V.4 (1). P.44–64.
412. Соколова И.А., Тирский Г.А. Расчет и аппроксимации интегралов столкновений компонентов смесей, содержащих атомы O, H, C, N, F, Na, S, Si и их соединения / Отчет № 2857. - М.: НИИ механики МГУ, 1983.
413. High-frequency ignition system based on corona discharge, http://emissions.borgwarner.com/download/produkte/whitepaper_ecoflash_en.pdf; 2016 [accessed 16.09.06]
414. Yu H., Chen Zh. End-gas autoignition and detonation development in a closed chamber // *Combustion and Flame.* 2015. V.162. P.4102–4111.
415. DeSain J.D., Klippenstein S.J., Miller J.A. and Taatjes C.A. Measurements, theory, and modeling of OH formation in ethyl + O₂ and propyl + O₂ reactions // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V.107. P.4415–4427.