

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ.В.В.ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ОСИПОВА КСЕНИЯ НИКОЛАЕВНА

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ И
ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ АММИАК/ВОДОРОД**

Специальность 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Шмаков Андрей Геннадьевич

Новосибирск-2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ.....	21
2.1 Окисление в изотермическом реакторе струйного перемешивания.....	21
2.1.1 Описание экспериментальной установки с реактором струйного перемешивания.....	21
2.1.2 Процедура тестирования реактора.....	24
2.1.3 Тестирование реактора: окисление смеси $C_2H_6/O_2/N_2$	26
2.1.4 Тестирование реактора: окисление смеси $H_2/O_2/Ar$	27
2.2 Измерение скорости распространения пламен.....	28
2.3 Измерение структуры пламен.....	30
2.3.1 Изучаемые пламена.....	30
2.3.2 Устройство горелки и система подачи топливных смесей.....	30
2.3.3 Масс-спектрометрическая установка.....	32
2.3.4 Камера высокого давления.....	34
2.3.5 Измерение профилей температуры.....	35
2.3.6 Получение профилей концентрации соединений в пламени.....	37
2.4 Численное моделирование.....	39
2.4.1 Математическая постановка задачи PREMIX.....	40
2.4.2 Математическая постановка задачи PSR.....	42
2.4.3 Описание химико-кинетических механизмов.....	43
2.4.4 Методы анализа химико-кинетических механизмов.....	44
2.4.5 Детальные химико-кинетические механизмы для моделирования окисления и горения смесей NH_3/H_2	45
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	46
3.1 Окисление смесей $NH_3/O_2/Ar$ и $NH_3/H_2/O_2/Ar$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания.....	46
3.1.1 Экспериментальные и численные профили мольных долей соединений, образующихся при окислении смесей $NH_3/O_2/Ar$ и $NH_3/H_2/O_2/Ar$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания.....	46
3.1.2 Численный анализ влияния добавки водорода и величины коэффициента избытка топлива на процесс окисления аммиака.....	53
3.1.2.1 Влияние добавки водорода.....	53
3.1.2.2 Влияние коэффициента избытка топлива в смесях $NH_3/H_2/O_2/Ar$	56
3.1.3 Выводы по разделу.....	58
3.2 Ламинарная скорость горения пламени $NH_3/H_2/O_2/N_2$	59
3.2.1 Экспериментальные и численные данные по скорости распространения пламен смесей $NH_3/H_2/O_2/N_2$	59

3.2.2 Коэффициенты чувствительности скорости распространения пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ к константам скорости реакций.....	60
3.3 Структура пламен смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при атмосферном давлении.....	61
3.3.1 Экспериментальные и численные профили мольных долей соединений, образующихся при горении пламени $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 1 атм.....	61
3.3.2 Численный анализ ламинарной скорости горения и концентрации азотсодержащих соединений в продуктах горения при различных соотношениях аммиак/водород	70
3.3.3 Выводы по разделу	72
3.4 Структура пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлениях 4 и 6 атм.....	73
3.4.1 Экспериментальные и численные профили мольных долей соединений, образующихся при горении пламен $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 4 и 6 атм	73
3.4.2 Анализ образования оксидов азота в пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$	82
3.4.2.1 Влияние коэффициента избытка топлива при 4 и 6 атм	83
3.4.2.2 Влияние давления.....	86
3.4.2.3 Численный анализ путей образования N_2O и NO_2	90
3.4.3 Выводы по разделу	98
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	99
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	99
ПРИЛОЖЕНИЕ	109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день во всем мире наблюдается непрерывно растущий спрос на энергоресурсы. В этой связи решение задач эффективного сжигания топлива в различных устройствах, а также поиск новых безуглеродных источников топлива является особенно актуальным. Для этого широко применяются, в том числе, подходы, заключающиеся в численных расчетах параметров горения различных топлив и их смесей. Проведение таких расчетов не представляется возможным без представления о надежных детальном химико-кинетических механизмов. Учитывая вышесказанное, можно выделить следующие аспекты, обуславливающие необходимость детального изучения химических процессов горения и окисления аммиака:

1) аммиак является основным азотсодержащим компонентом, образующимся на начальных стадиях сгорания бурого угля и биомассы. Поэтому с этой точки зрения необходимо изучение механизма образования NO_x из топливного азота [1].

2) как известно, процессы горения того или иного топлива в камерах сгорания различных устройств происходят с участием воздуха, что неизбежно приводит к образованию оксидов азота. Поэтому химико-кинетические механизмы, которые могли бы быть использованы для расчетов параметров реальных двигателей, обязательно включают в себя реакции с участием NO_x . С этой точки зрения аммиак является удобным объектом (в силу простоты структуры его молекулы) для отдельного изучения данного блока реакций.

3) с недавнего времени аммиак привлек внимание как перспективный химический носитель водорода, а также как безуглеродное топливо. Это объясняется тем, что аммиак, в отличие от водорода, не требует крайне специфических и труднореализуемых условий хранения, т.к. он может храниться в виде сжиженного газа при давлении 8,5 бар и 25 °C либо при 1 атм и -33 °C [2]. Водород же может храниться в виде сжатого газа при гораздо большем давлении 100-700 бар, либо же в сжиженном виде при -253 °C. Более того, в отличие от водорода, для аммиака уже разработаны методы производства, а также системы для его хранения и транспортировки [3].

4) также относительно недавно появилась идея использования аммиака для химических батарей, способных хранить избыточную электроэнергию, полученную на электростанциях, использующих возобновляемые источники энергии (таких как энергия ветра, солнечных и термальных источников, а также энергия воды). Избыточная энергия, полученная на этих станциях, может быть использована для синтеза аммиака (водород получается за счет электролиза воды, а азот - из воздуха). При этом в случае нехватки энергии, недостающая

мощность может быть получена путем сжигания аммиака или его использования в топливных электрохимических элементах.

Таким образом, все вышесказанное свидетельствует в пользу необходимости глубокого изучения химии процессов горения и окисления топливных систем, содержащих аммиак. Тем не менее, нужно отметить, что в современной литературе большое внимание уделяется изучению горения и окисления смесей аммиака с добавкой водорода. Это связано с тем, что аммиак является специфическим веществом с низкой скоростью горения и высокой энергией воспламенения. Добавляемый водород позволяет улучшить характеристики горения аммиака. Необходимость их улучшения заключается в следующем:

1) если рассматривать аммиак с фундаментальной точки зрения, т.е. как продукт горения и окисления других топлив или же как модельную систему, позволяющую изучать реакции с участием NO_x , то ввиду специфических свойств аммиака проведение экспериментов сталкивается с рядом проблем. Так, низкая скорость горения аммиачных пламен приводит к трудностям в экспериментальном измерении их ламинарной скорости горения (так как зачастую их бывает невозможно или крайне трудно зажечь). Кроме того, такие пламена имеют высокую температуру в зоне конечных продуктов горения, что существенно затрудняет использование зондовых и термопарных методик. Высокая энергия воспламенения аммиака является причиной того, что процесс его окисления происходит при достаточно высоких температурах, что, в свою очередь, приводит к ряду технических трудностей при изучении его окисления, например, в различных реакторах. Добавляемый водород позволяет практически полностью решить вышеперечисленные проблемы. Нужно также отметить, что в присутствии водорода не происходит изменения качественного состава продуктов горения аммиачных пламен. Поэтому смеси NH_3/H_2 являются простейшей модельной системой для изучения химических процессов горения и окисления аммиака.

2) если же рассматривать аммиак с более практической точки зрения, т.е. как перспективное безуглеродное топливо, то ввиду его специфических свойств он в чистом виде оказывается малопригодным для нужд транспорта и энергетики. Улучшения характеристик горения аммиака можно было бы добиться, в том числе, за счет добавки к нему некоторого количества водорода. При этом необходимый водород может быть получен из самого аммиака при помощи катализаторов.

Таким образом, изучение процессов горения и окисления смесей аммиака с добавкой водорода является актуальной задачей, решение которой в будущем позволит добиться существенных успехов в разработке химико-кинетических моделей горения и окисления топлив.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на то, что аммиак как химическое вещество известен довольно давно, в настоящее время не существует широкой экспериментальной базы, позволяющей понять все детальные особенности химических процессов, протекающих при его горении и окислении, в особенности, что касается смесей аммиака с добавкой водорода.

В литературе в основном представлены работы, в которых измерялась ламинарная скорость горения чистого аммиака, а также его смесей с добавкой водорода. В то же время работ как по измерению химической структуры пламени, так и по изучению окисления смесей аммиак/водород в реакторе струйного перемешивания гораздо меньше, а набор представленных в них данных не позволяет получить полное представление о химических процессах, протекающих при окислении и горении таких смесей. В частности, из имеющихся в литературе данных нельзя сделать вывод о влиянии добавки водорода, а также о влиянии соотношения топливо/окислитель (стехиометрии) на структуру пламени, а также на процессы, происходящие до установления режима горения, т.е. возникновения светящегося пламени.

Объект и предмет исследования

Объект исследования – смеси аммиака с водородом, кислородом и инертным разбавителем (аргон), ламинарные пламена предварительно перемешанных смесей аммиака с водородом, кислородом и инертным разбавителем (азот, аргон).

Предмет – химическая и тепловая структура пламен, ламинарная скорость горения, профили концентрации веществ в зависимости от температуры изотермического реактора струйного перемешивания.

Цель работы

Цель работы состоит в комплексном исследовании структуры пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при атмосферном и повышенных давлениях, а также окисления таких смесей в реакторе струйного перемешивания для анализа влияния добавки водорода, начального состава, и давления на процесс горения и окисления аммиака, в том числе, на образование оксидов азота. Для достижения цели в работе были решены следующие **задачи**:

1) Разработка и тестирование новой экспериментальной установки с изотермическим реактором струйного перемешивания. Данная установка позволяет получить представление о процессах окисления, протекающих до установления режима пламенного горения.

2) Измерение профилей концентрации веществ, образующихся при окислении смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания.

3) Измерение скорости распространения пламен $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при 1 атм, и структуры пламен $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 1, 4 и 6 атм.

4) Тестирование опубликованных механизмов окисления и горения аммиака на полученном наборе экспериментальных данных.

5) Численный анализ влияния добавки водорода, состава и давления на процесс окисления аммиака, а также на образование оксидов азота в пламени в зоне химических реакций и в конечных продуктах превращения. Выявление недостатков существующих механизмов окисления аммиака и формулировка предложений по их уточнению.

Научная новизна результатов

Результаты измерения химической и тепловой структуры пламен смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, а также измерения зависимости концентрации веществ от температуры изотермического реактора струйного перемешивания позволяют получить детальную информацию о химических процессах, происходящих при окислении топлива. Экспериментальные данные по химической и тепловой структуре пламен смесей аммиак/водород при атмосферном и повышенных давлениях были получены впервые. На основе этих данных получена информация о влиянии начального состава горючей смеси на состав конечных продуктов горения, в особенности на концентрацию оксидов азота, образование которых, как известно, является одной из основных проблем как потенциального использования аммиака в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания, так и любого другого вида топлива в реальных двигателях. Кроме того, в рамках данной работы была существенно расширена экспериментальная база данных по окислению смесей аммиака с добавкой водорода в изотермическом реакторе струйного перемешивания. Было исследовано влияние добавки водорода и соотношения топливо/окислитель на процесс окисления аммиака. Полученные данные показали, что эффект добавки водорода оказывает намного более сильное влияние, чем изменение начального стехиометрического состава смеси.

Теоретическая и практическая значимость

Значимость данной работы состоит в получении большого набора новых экспериментальных данных по горению и окислению смесей аммиака с добавкой водорода. Такие результаты позволяют получить на молекулярном уровне уникальную информацию о химических процессах, происходящих при горении и окислении смесей такого рода. На базе полученных данных возможно осуществить комплексную проверку существующих детальных химико-кинетических механизмов окисления и горения аммиака с целью их дальнейшего улучшения. Такие механизмы впоследствии могут быть использованы для моделирования внутрикамерных процессов, происходящих в реальных двигателях, с целью выбора

оптимального режима горения смесей аммиака с добавкой водорода, а также любых других топлив. Кроме того, данные по структуре пламен позволяют получить информацию о влиянии начального состава топливной смеси и давления на концентрацию оксидов азота.

Методология и методы диссертационного исследования

В работе были использованы современные экспериментальные методы измерения химической и тепловой структуры пламен, измерения ламинарной скорости горения пламен, а также изучения низкотемпературного окисления смесей аммиака с добавкой водорода в изотермическом реакторе струйного перемешивания. Для численного моделирования в данной работе применялись современные методы расчетов, позволяющие, в том числе, получить представление о влиянии добавки водорода и изменения стехиометрического состава реакционной смеси на процессы окисления и горения аммиака.

Положения, выносимые на защиту

1) Измеренные профили концентраций продуктов низкотемпературного окисления смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания в зависимости от температуры. Установлено, что добавка 30% водорода снижает температуру начала интенсивного окисления аммиака на 250К.

2) Измеренные профили концентраций и температуры в пламенах смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при атмосферном и повышенных давлениях. Обнаружено, что повышение давления от 1 до 6 атм и переход к смесям с 20% избытком топлива приводит к снижению концентрации NO и N_2O в 2-10 раз.

3) Рассчитанные профили концентраций в пламенах смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, а также профили концентраций продуктов низкотемпературного окисления смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в реакторе.

4) Расчетные значения скорости распространения пламен $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{воздух}$. Показано, что минимальная концентрация NO в зоне конечных продуктов наблюдается для смесей с 20% избытком топлива, при этом оптимальное соотношение NH_3/H_2 составляет 55/45.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 научные статьи в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях и рекомендованных ВАК, а также 6 тезисов докладов, представленных на научных конференциях.

1) **Osipova, K.N.** Ammonia and ammonia/hydrogen blends oxidation in a jet-stirred reactor: Experimental and numerical study / **K.N. Osipova**, X. Zhang, S. M. Sarathy, O. P. Korobeinichev, A. G. Shmakov // Fuel. – 2022. – Vol. 310(A). – 122202. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122202.

2) **Osipova, K.N.** Chemical structure and laminar burning velocity of atmospheric pressure premixed ammonia/hydrogen flames / **K.N. Osipova**, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – № 80. – P.39942-39954. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.09.188.

3) **Osipova, K.N.** Chemical structure of premixed ammonia/hydrogen flames at elevated pressures / **K.N. Osipova**, S.M. Sarathy, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov // Combustion and Flame. – 2022. – Vol. 246. – 112419. DOI: 10.1016/j.combustflame.2022.112419.

4) **Осипова, К.Н.** Структура пламен смесей аммиак/водород/кислород/аргон при повышенных давлениях / **К.Н. Осипова**, А.Г. Шмаков // Сибирский физический журнал. – 2022. – Т. 17. – №. 2. – С. 56–68. DOI 10.25205/2541-9447-2022-17-2-56-68.

Личный вклад соискателя

Автор внес определяющий вклад в получение изложенных в работе результатов; эксперименты, обработка данных, моделирование, а также подготовка статей были проведены автором либо самостоятельно, либо при непосредственном ее участии. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в сборке и запуске новой установки, опыт работы с которой был получен в ходе стажировки в Научно-технологическом университете им. Короля Абдаллы (KAUST) в Саудовской Аравии.

Степень достоверности и апробация результатов исследований

Достоверность представленных в работе результатов обеспечивается комплексным подходом к экспериментальным исследованиям с использованием современного уникального оборудования, воспроизводимостью экспериментальных данных, сопоставлением с имеющимися в литературе данными экспериментов, а также использованием современных методов численных расчетов и согласием полученных экспериментальных данных с результатами моделирования.

Материалы диссертации были представлены на следующих научных конференциях: XVII Всероссийский семинар с международным участием Динамика многофазных сред (ДМС- 21) 2021 (Новосибирск, Россия); XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика» 2021, (Туапсе, Россия); XI Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» 2021, (Новосибирск, Россия); 1st Symposium on Ammonia Energy, 2022, (Кардифф, Великобритания); X International Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes”, 2022, (Новосибирск, Россия); The 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments, 2022, (Самара, Россия).

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует пунктам паспорта специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а именно, «экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений» (п. 1 паспорта специальности), «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций» (п. 6 паспорта специальности).

Связь работы с научными программами и грантами

Тема диссертационной работы является частью проектов, выполненных при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект № 20-33-90163 «Исследование кинетики и механизма химических реакций окисления и горения топливных смесей аммиак/водород и муравьиная кислота/водород», а также при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 075-15-2020-806 «Фундаментальные исследования процессов горения и детонации применительно к развитию основ энерготехнологий».

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения, и содержит 125 страниц текста, 72 рисунка, 7 таблиц и список использованных источников из 100 наименований.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность научному руководителю, Андрею Геннадьевичу Шмакову за научное руководство, помощь в подготовке диссертации и возможность работать над интересной темой; автор также благодарит С. М. Сарати за возможность приобрести опыт работы с новой установкой; благодарит коллектив лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН за ценные замечания и помощь в обсуждении результатов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Как уже говорилось выше, простейшей и наиболее удобной модельной системой для изучения химических реакций с участием азотсодержащих соединений являются смеси NH_3/H_2 . С точки зрения же решения проблемы поиска новых видов топлива водород является наиболее простой и эффективной добавкой для улучшения характеристик горения аммиака.

Если обратиться к литературе, то можно выделить следующие работы, в которых, в частности, была измерена скорость распространения аммиачных пламен, а также установлены особенности горения таких систем. В наиболее ранней работе [4] измерение скорости распространения пламени аммиака с воздухом проводилось с использованием цилиндрической трубки, при атмосферном давлении и начальной температуре 293К, концентрация аммиака в смеси составляла от 17 до 27.5 об.%. Было установлено, что максимум скорости достигается при концентрации аммиака в смеси 23 об. % и равен ~ 7 см/с. Эффект начального давления изучался в работе [5]. Эксперименты проводились в бомбе постоянного объема, начальное давление составляло от 50 до 1500 торр, процентное содержание аммиака в смеси варьировалось от 15 до 35 об.%. Результаты показали, что начальное давление не оказывает существенного влияния на величину скорости распространения пламени, что отличает горение смесей аммиак/воздух от горения систем, где в качестве топлива берутся углеводороды. Считается, что конкуренция двух каналов превращения основных носителей цепных реакций, а именно реакции разветвления $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ и реакции обрыва цепи с участием третьего тела $\text{H}+\text{O}_2+\text{M}=\text{HO}_2+\text{M}$ играет важную роль при горении углеводородов. При этом вклад реакции обрыва цепи в общее превращение H сильно зависит от давления. Для смесей же аммиака с воздухом данный эффект не наблюдается. В работе [6] проводились измерения скорости распространения пламен смесей аммиак/воздух при помощи сферической бомбы постоянного объема. Начальная температура бралась равной комнатной, а начальное давление – равным 600, 700 и 800 торр, $\phi=0.8-1.3$, где ϕ – коэффициент избытка топлива. Согласно полученным в работе данным, максимальная скорость горения пламени достигается при $\phi=1.1$ и составляет 7.2 см/с, что согласуется с результатами, полученными в предыдущей работе.

Работа [7] посвящена численному исследованию характеристик пламен предварительно перемешанных смесей аммиак/воздух применительно к условиям в поршневом двигателе искрового зажигания. Для расчетов авторами использовался механизм Коннова [8]. Диапазон давлений составлял 1-49 атм, начальной температуры - 298-732К, $\phi=0.95 - 1.2$. Максимум скорости распространения пламени достигается при $\phi=1.12$, в то время как максимальная адиабатическая температура – при 1.05, что согласуется с наблюдениями, сделанными в предыдущих работах. Также было установлено, что изменение коэффициента избытка топлива

имеет сильное влияние на образование NO в продуктах горения. Что касается влияния степени сжатия и конечной температуры на образование NO, то заметный эффект имеет место только в случае бедных смесей. Переход к богатым смесям приводит к снижению выбросов NO_x, то же самое происходит при повышении давления при постоянной начальной температуре.

В работе [9] при помощи сферической бомбы постоянного объема измерялась скорость распространения пламен предварительно перемешанных смесей аммиак/воздух. Эксперименты проводились при начальной температуре 298 К и давлениях 0.1, 0.3 и 0.5 МПа, $\phi = 0.7-1.3$. Было установлено, что максимум скорости достигается при $\phi \sim 1.1$ и составляет менее 7 см/с, что также согласуется с измерениями, сделанными в предыдущих работах. При этом также показано, что скорость нерастяженного пламени уменьшается с увеличением начального давления.

Работа [10] посвящена численному исследованию влияния содержания кислорода в смеси на скорость горения пламен аммиак/воздух. В данной работе доля кислорода в окислителе составляла от 21 до 30%, $\phi = 0.8 - 1.25$. Авторами были использованы механизм Миллера и Боумана [11] и усовершенствованный механизм Коннова [12,13]. Показано, что увеличение содержания кислорода в смеси приводит к увеличению скорости горения. Так, значение скорости, полученное при доле кислорода равной 30%, было в 2.6 раза выше значения, соответствующего концентрации кислорода, равной 21 %. Повышение содержания кислорода также приводит к увеличению мольной доли азотсодержащих интермедиатов – NH₂, NH, N, HNO, поскольку при этом возрастает скорость реакций аммиака с радикалами H, O и OH. При увеличении доли кислорода также наблюдается увеличение мольной доли NO, который образуется преимущественно из HNO.

Авторами работы [14] была экспериментально измерена скорость распространения пламен смесей аммиак/кислород/азот при комнатной температуре и повышенном начальном давлении (1-5 атм), $\phi = 0.5-1.7$. Эксперименты проводились при помощи цилиндрической бомбы постоянного объема. Было показано, что, как и в предыдущей работе, увеличение доли кислорода (от 20 до 50%) приводит к увеличению скорости распространения пламени. Также авторами работы была составлена химико-кинетическая модель окисления аммиака. На базе этой модели были проведены расчеты, которые позволили установить, что изменение доли кислорода не приводит к изменению путей расходования аммиака. Увеличение скорости распространения пламени при увеличении содержания кислорода в смеси происходит по причине роста температуры, что приводит к образованию более высоких концентраций радикалов H, O и NH₂. Также данные моделирования позволили установить, что для NH₃ и образующихся из него радикалов NH₂ и NH, реакции с кислородсодержащими соединениями, такими как OH, O, O₂ и NO, как правило, более важны в бедных пламенах, в то время как реакции с участием H, NH и

NH_2 играют ключевую роль в богатых пламенах, что также согласуется с данными, полученными в предыдущей работе. Кроме того, авторы работы показали, что повышение начального давления приводит к уменьшению скорости горения. Но стоит отметить, что зависимость скорости распространения пламени от давления для систем с аммиаком выражена более слабо, чем в пламенах углеводородов и биодизельных топлив.

Как можно видеть из приведенных выше работ, пламена чистого аммиака действительно имеют низкую скорость горения. Поэтому для изучения систем, содержащих аммиак, а также для его потенциального практического применения необходимо найти способ ее увеличения. Для этих целей к аммиаку для улучшения характеристик его горения можно добавить, например, некоторое количество водорода. При этом наличие водорода в топливной смеси не приведет к существенному изменению качественного состава веществ, образующихся при горении.

Если обратиться к изучению горения смесей аммиака с добавкой водорода, то в литературе для таких систем представлено гораздо меньше экспериментальных работ, чем для чистого аммиака. Обсудить все работы, имеющиеся для аммиака, в рамках данного обзора не представляется возможным. Поэтому основное внимание будет уделено работам, в которых экспериментально изучалось горение и окисление смесей аммиака с добавкой водорода.

В литературе имеются следующие работы, посвященные измерению скорости распространения пламен топливных смесей аммиак/водород. В работе [15] изучалось влияние добавки водорода на скорость сферических свободно распространяющихся пламен смесей аммиак/воздух. Эксперименты проводились в условиях атмосферного давления и комнатной температуры, $\phi = 0.6-1.67$, доля водорода - $0-0.5$. Было установлено, что добавляемый водород в заметной мере повышает скорость горения, этот эффект особенно выражен в богатых смесях, поскольку в таких системах концентрация атомарного водорода оказывается выше. Увеличение доли водорода в топливной смеси приводит к тому, что пламя становится более чувствительным к эффектам растяжения. Кроме того, авторами было выполнено моделирование структуры таких пламен. Показано, что добавляемый водород приводит к увеличению концентрации оксидов азота за счет увеличения температуры пламени, однако для богатых пламен концентрация данных веществ оказывается сравнительно ниже, чем для случая бедных смесей.

В работе [16] на примере сферических ламинарных предварительно перемешанных пламен изучалось влияние частичного замещения водорода аммиаком в смесях водород/воздух. Как и в предыдущей работе, эксперименты проводились при 1 атм и при начальной температуре 298 К. При этом диапазон значений ϕ составлял $0.6-1.67$, а доля водорода бралась равной от 0 до 0.5. Было получено, что добавка аммиака приводит к уменьшению скорости распространения пламен, при этом данный эффект оказывается наиболее выраженным для богатых смесей.

Добавка аммиака приводит к понижению температуры пламени, что, в свою очередь, служит причиной снижения концентрации окислов азота. Однако наличие атома азота в молекуле аммиака, напротив, является причиной увеличения концентрации оксидов азота и данный эффект является преобладающим. Для богатых смесей эффект увеличения концентрации окислов азота оказывается гораздо менее выраженным, чем для условий горения бедных смесей.

В работе [17] измерялась скорость горения смесей H_2/NH_3 /воздух. В этих экспериментах доля аммиака в водороде составляла 80% в тепловом эквиваленте (тепловой эквивалент - вклад в количество тепла, выделяющегося при сгорании смеси), значение ϕ варьировалось в диапазоне 0.5-1.1. В работе также были протестированы механизмы GRI-Mech3.0 [18], Тиана [19] и Коннова [20]. Было установлено, что механизмы Коннова [20] и Тиана [19] лучше описывают эффект снижения скорости пламени при увеличении доли аммиака в горючей смеси, чем механизм GRI-Mech3.0 [18]. Однако расчетные значения скорости, полученные при помощи механизма Тиана [19] оказались выше рассчитанных с помощью механизма Коннова [20]. Пиковая концентрация радикалов H, O и OH, полученная по механизму Тиана [19] оказывается также выше.

В работе [21] также изучалась скорость горения смесей водорода с аммиаком, эксперименты проводились при помощи Бунзеновской горелки при стандартных давлении и начальной температуре. При этом доля водорода в топливной смеси составляла от 0 до 0.6, а ϕ варьировался в диапазоне 0.6-1.4. При добавлении водорода в топливную смесь скорость горения аммиака заметно возрастает. Кроме того, было отмечено, что присутствие NH_3 в горючей смеси помогает сократить концентрацию NO_x в выбросах, данный эффект оказывается наиболее выраженным в смесях с избытком топлива. Изменение соотношения топливо/окислитель не привело к появлению аммиака в выхлопных газах, что свидетельствует о полном сгорании аммиака при добавке водорода.

В работе [22] измерялись ламинарная скорость горения и длина Маркштейна для предварительно перемешанных пламен смесей аммиак/водород/воздух. Эксперименты проводились в бомбе постоянного объема, начальное давление составляло 1, 3 и 5 атм, начальная температура – 298 К. При этом процентное содержание водорода в смеси менялось от 0 до 100%, а ϕ брался равным 1. Скорость нерастяженного пламени возрастала нелинейно с увеличением доли водорода. В случае постоянной доли водорода, скорость нерастяженного пламени уменьшалась с увеличением начального давления в бомбе.

В недавней работе [23] на примере сферических пламен также изучались системы аммиак/водород/воздух. Скорость распространения пламен измерялась в условиях атмосферного давления, начальная температура смеси составляла 298 и 473К. Процентное содержание водорода варьировалось от 0 до 60%, $\phi = 0.8-1.4$. Увеличение доли водорода в смеси и увеличение

ее начальной температуры приводит к повышению величины скорости распространения пламени, при этом ее максимум достигается при $\phi = 1.1$, то есть при добавлении водорода не происходит заметного сдвига положения максимума кривой зависимости скорости распространения пламени от величины коэффициента избытка топлива.

Таким образом, может быть сделан вывод о том, что водород, добавляемый к аммиаку, значительно увеличивает скорость горения последнего и позволяет тем самым добиться приемлемого значения как для фундаментальных, так и для практических задач. При этом важно отметить, что добавляемый водород качественно не меняет состав продуктов горения.

В настоящее время в литературе имеется достаточно много работ, посвященных составлению механизмов химических реакций горения и окисления смесей на основе аммиака. Одной из наиболее ранних работ по разработке детального механизма окисления аммиака стала работа Миллера и Боумана [11], в которой авторы определили основные пути окисления аммиака и превращения радикалов, образующихся из него. Результаты моделирования при помощи данного механизма были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными для пламен при низком давлении [24]. В целом наблюдалось удовлетворительное согласие экспериментов и расчетов по этому механизму. В работе [25] авторы также составили детальный механизм окисления аммиака. Результаты моделирования были сопоставлены с экспериментальными для плоских пламен разной стехиометрии ($\phi=0.5-1.91$) при давлении до ~ 5 кПа. В целом наблюдалось хорошее согласие экспериментальных и численных данных, однако нужно отметить некоторые количественные расхождения, в частности, в описании концентрации NO в случае богатых и стехиометрических пламен.

При составлении химико-кинетических механизмов важную роль играет учет влияния давления на скорость окисления топлива. Так, в [26] изучалось окисление бедных и стехиометрических смесей аммиака при давлениях 30 и 100 атм в диапазоне температур 450-925 К. Эксперименты проводились в ламинарном проточном реакторе. Также в данной работе была определена константа скорости реакции $\text{H}_2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{HO}_2$ при помощи квантово-химических расчетов *ab initio*. В качестве основы был взят механизм Клиппенштейна [27]. Было установлено, что в стехиометрических условиях окисление аммиака происходит относительно медленно, в то время как для бедных смесей начало расходования аммиака наблюдается при температуре 850-875 К при давлении 30 атм, а при давлении 100 атм - уже при 800 К. Также было установлено, что данные моделирования удовлетворительно согласуются с результатами эксперимента.

Работы [28] также посвящена составлению детального химико-кинетического механизма окисления смесей аммиак/водород. Реакции, описывающие окисление H_2 были взяты из работы Боулча [29]. Часть механизма, включающая реакции с участием аммиака и NO - из работы

Ламуро [30]. В получившийся механизм были добавлены такие соединения, как N_2H_3 , N_2H_4 , H_2NN , $HNOH$, NH_2OH , HNO_2 , $HONO_2$, NO_3 и HNO_3 , а также реакции с их участием. Механизм был протестирован на широком диапазоне экспериментальных результатов, включающих данные для свободно распространяющихся и стабилизированных на горелке предварительно перемешанных пламен при давлении 50 торр, данные, полученные в ударных трубах, реакторах струйного перемешивания и проточных реакторах для смесей $H_2/O_2/N_2/NO_x$, $H_2/CO/O_2/N_2/NO_x$, $CO/O_2/H_2O/N_2/NO_x$. При этом наблюдалось хорошее согласие результатов экспериментов и данных численных расчетов.

Авторы работы [31] разрабатывали детальный механизм окисления смесей аммиак/воздух и аммиак/водород/воздух. За основу был взят механизм, предложенный в работе Сонг [26], в котором были уточнены константы скоростей реакций с участием NH_2 , HNO и N_2H_2 . Моделирование при помощи этого механизма корректно описывает экспериментальные данные по ламинарной скорости распространения пламен и времени задержки воспламенения в широком диапазоне коэффициентов избытка топлива и давления. Также было обнаружено, что при горении топливной смеси NH_3/H_2 происходит образование H_2 из молекулы NH_3 .

Авторами работы [32] был составлен механизм окисления аммиака. В качестве основы был взят сокращенный механизм Сан Диего [33], состоящий из 18 соединений и 54 реакций с их участием. Авторами работы были уточнены константы скоростей следующих реакций: $NH + H = N + H_2$, $NH + NO = N_2O + H$, $NH_2 + O = HNO + H$, $NH_2 + O_2 = H_2NO + O$, $NH_2 + N = N_2 + H + H$, $NH_2 + NO = N_2 + H_2O$, $N_2H + O_2 = N_2 + HO_2$, $N_2H(+M) = N_2 + H(+M)$, $H + NO + M = HNO + M$, $N_2O + H = N_2 + OH$, $N_2O + O = 2NO$, $N_2O + OH = N_2 + HO_2$. Тестирование получившегося механизма было произведено на широком наборе экспериментальных данных, таких как время задержки воспламенения, ламинарная скорость горения, степень растяжения пламени при его гашении, профили концентрации соединений, измеренные при давлении 50 торр. Новый механизм обеспечивает хорошее согласие с экспериментальными данными, особенно для данных по задержкам воспламенения.

В работе [34] проводилась проверка химико-кинетических механизмов горения смесей аммиак/водород/воздух на базе экспериментальных данных, полученных для задержек воспламенения, ламинарной скорости горения предварительно перемешанных пламен и данных по выбросам NO . Авторами были протестированы 10 различных механизмов: Коннова [20], Мендиара и Гларборга [35], Клиппенштейна [27], Данслегер [13], Даго [36], Матье и Петерсена [37], Сонга [26], Окафора [2], Отомо [31] и Гларборга [38]. Далее механизмы Матье и Петерсена [37], Окафора [2] и Отомо [31] были выбраны для дальнейшего анализа, поскольку именно они обеспечили лучшее согласие с экспериментальными данными, и для них впоследствии была

применена процедура сокращения. Показано, что разработанные сокращенные механизмы обеспечивают хорошее согласие экспериментальных и численных данных.

В работе [39] в цилиндрическом сосуде постоянного объема изучалась скорость распространения пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2/\text{воздух}$ при давлениях от 1 до 10 атм и комнатной температуре, ϕ - от 0.7 до 1.4. Также авторами работы был составлен детальный химико-кинетический механизм горения смесей на основе аммиака. За основу была взята модель, разработанная авторами ранее [40]. Константы скоростей реакций $\text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{H}$, рассчитанные при давлениях до 100 атм и $\text{HNO} = \text{H} + \text{NO}$ (до 1000 атм) были взяты из работы [41]. В части механизма, отвечающей за образование оксидов азота, авторы обновили константы скоростей реакций $\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$ и $\text{NH}_2 + \text{O} = \text{HNO} + \text{H}$ в соответствии с данными, приведенными в работах [42] и [43]. Механизм для водорода был взят из работы [44], при этом выражение для константы скорости реакции $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ - из работы [45]. В целом, разработанный механизм продемонстрировал хорошее согласие с экспериментальными данными по скорости распространения пламен смесей аммиака с добавкой водорода. В работе [46] авторы также составили детальный химико-кинетический механизм горения смесей аммиака с добавкой водорода. За основу был взят механизм, составленный авторами ранее в работе [28]. Также авторами были обновлены константы скоростей реакций с участием таких соединений, как NH_3 , NH_2 , NH , N_2H_2 , и H_2NO . Составленная модель тестировалась на широком наборе данных, полученных в работе для ламинарной скорости распространения пламен при давлениях от 1 до 10 атм и при значениях температуры от 298 до 473 К, при этом значение коэффициента избытка топлива варьировалось от 0.7 до 1.7. Модель была также протестирована на литературных данных по задержкам воспламенения, полученных в машине быстрого сжатия и ударной трубе, и данных по распределению концентраций веществ, измеренному в пламенах, стабилизированных на горелке при давлении 50 торр и при помощи реактора струйного перемешивания для смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$. В целом, разработанный механизм продемонстрировал хорошее согласие с результатами экспериментов.

Авторами работы [47] был составлен сокращенный механизм горения и окисления смесей на основе аммиака. За основу была взята модель, разработанная авторами ранее [41]. Далее была применена процедура ее сокращения. Оптимизированный механизм был протестирован на экспериментальных данных, полученных в ударных трубах [37, 48, 49], машинах быстрого сжатия [50, 51], а также в проточном реакторе [41]. В работе [52] также был составлен механизм окисления аммиака и систем на его основе. Авторами работы был обновлен блок реакций $\text{H}/\text{N}/\text{O}$ в соответствии с рекомендациями, приведенными в литературе. Получившийся механизм продемонстрировал удовлетворительное согласие с экспериментальными данными по скорости

распространения пламен смесей на основе аммиака, а также данными по времени задержки воспламенения.

Однако для понимания химических процессов, происходящих при окислении топлива, а, следовательно, и для составления надежных механизмов, недостаточно данных только по скорости распространения пламен. Одними из крайне важных параметров для проверки механизмов превращения веществ в условиях горения являются результаты измерения структуры пламен, т.е. профилей концентрации соединений и температуры.

Работа [13] была посвящена изучению структуры предварительно перемешанных пламен смесей аммиак/водород/кислород/аргон, стабилизированных на плоской горелке при низком давлении. В данной работе эксперименты проводились в диапазоне давлений 50-120 мбар, при $\phi=0.9-1.1$. Процентное содержание водорода в смеси составляло 5-13%. Было установлено, что изменение доли водорода не приводит к каким-либо существенным изменениям качественного состава продуктов горения. Однако увеличение его доли приводит к тому, что фронт пламени смещается ближе к поверхности горелки. При около-стехиометрических условиях уменьшение доли топлива в смеси приводит к увеличению образования NO. Кроме того, повышение температуры также способствует образованию NO, как это было замечено для пламен, где из-за различной теплопередачи максимальная температура увеличивается с уменьшением давления. Также авторами были протестированы механизмы окисления аммиака. Было установлено, что лучшее согласие с экспериментом обеспечивается при использовании механизма Коннова [53]. Однако параметры констант скоростей реакций, в которых принимают участие NH_2 и N_2O , нуждаются в дополнительном уточнении.

В работе [54] авторы измеряли структуру стабилизированных на горелке предварительно перемешанных пламен смесей аммиак/воздух при атмосферном давлении. Значения ϕ составляли 0.9, 1.0 и 1.2. При помощи метода лазерно-индуцированной флуоресценции были измерены профили концентрации OH, NH и NO. Профиль температуры и относительная концентрация O_2 измерялись методом CARS спектроскопии. В работе были протестированы 4 химико-кинетических механизма. Механизмы Мендиара и Гларборга [35] и Клиппенштейна [27] имеют одну и ту же основу и в целом обеспечивают удовлетворительное согласие с экспериментом. Однако нужно отметить, что первый механизм лучше описывает температурный профиль и пространственное положение фронта пламени. Модель Коннова, уточненная в работе [55], также хорошо описывает профили концентрации радикалов, но положение фронта пламени предсказывает с некоторой ошибкой. Для модели Данслегер [12] наблюдается расхождение не только для положения фронта пламени, но и в части описания профилей NH и NO. Авторами был сделан вывод о том, что данные моделирования при помощи механизма Мендиара и Гларборга

[35] лучше всего согласуются с экспериментальными, расхождения же наблюдаются только для богатого пламени для профилей NO и NH.

Работа [56] посвящена изучению окисления смесей аммиак/кислород/азот в изотермическом реакторе струйного перемешивания. При этом диапазон температуры составлял 900–1350 К, давление 1.2 атм, $\phi=0.8, 1.0$ и 1.2, доля азота составляла 86%. Авторами были протестированы 6 механизмов. Механизмы Накамура [57], Коннова [58] и Гларборга [38] предсказывают начало окисления аммиака при более низкой температуре, а согласно механизмам Сонга [26], Отомо [31] и Жанга [59] аммиак имеет напротив более низкую реакционную способность и его окисление начинается при более высокой температуре, чем это наблюдается в эксперименте. Анализ скоростей реакций показывает, что процесс окисления аммиака в значительной мере определяется реакциями с участием радикалов NH_2 . Поэтому возможной причиной расхождения данных моделирования с экспериментом и между собой могут быть неправильные параметры констант скоростей таких реакций. Особое внимание нужно уделить поведению профиля H_2 . Так, концентрация водорода начинает увеличиваться при температуре выше 1000 К, затем достигает максимального значения при температуре 1100 К. После этого концентрация H_2 остается постоянной вплоть до температуры равной 1225 К. При более высоких температурах наблюдается сильная зависимость от ϕ : при $\phi=0.8$ концентрация H_2 уменьшается до 0 при 1300 К, в то время как для стехиометрических и богатых смесей концентрации H_2 при этой температуре, напротив, увеличивается.

В работе [60] при помощи изотермического реактора струйного перемешивания авторами были изучены особенности влияния добавки водорода на химические процессы окисления аммиака. Эксперименты проводились при атмосферном давлении в диапазоне температур 800–1280 К. Процентное содержание водорода в смеси составляло от 0 до 70%, $\phi=0.25$ и 1.0. Было установлено, что с увеличением доли водорода в смеси температура начала окисления аммиака понижается. Также в данной работе был составлен детальный химико-кинетический механизм окисления аммиака. Этот механизм был протестирован на экспериментальных данных, полученных как для чистого NH_3 , так и для смесей H_2/NO , $\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$, NH_3/NO , NH_3/NO_2 и NH_3/H_2 , включая распределение концентрации веществ, измеренное в ударных трубах [48], реакторах струйного перемешивания [60, 41, 61, 62, 63], проточных реакторах, [26, 64, 65, 66], а также данных, полученных для стабилизированных на горелке предварительно перемешанных пламен [67]; экспериментальные данные, на базе которых проводилась оценка предсказательной способности механизма, также включают в себя времена задержки воспламенения [68, 37, 50, 69] и данные по ламинарной скорости горения [6, 14, 23, 70, 71, 72, 73, 74, 46]. В работе показано,

что составленная авторами модель в целом обеспечивает хорошее согласие с экспериментальными данными.

Таким образом, анализ имеющихся в литературе экспериментальных и расчетных данных по окислению и горению смесей аммиака с добавкой водорода показывает, что большее внимание уделялось измерению такого параметра, как скорость распространения пламени, в то время как окисление смесей на основе аммиака в изотермическом реакторе струйного перемешивания, а также структура пламени при атмосферном и повышенных давлениях практически не изучены. Однако без таких данных комплексная проверка химико-кинетических механизмов не представляется возможной. Поэтому данная работа посвящена получению новых экспериментальных данных по окислению смесей аммиака с добавкой водорода различного состава в термическом реакторе струйного перемешивания, а также получению данных по структуре пламен смесей аммиак/водород с различным коэффициентом избытка топлива при атмосферном и повышенных давлениях для объяснения эффекта влияния добавки водорода, соотношения топливо/окислитель и давления на процессы горения и окисления аммиака.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Окисление в изотермическом реакторе струйного перемешивания

Окисление стехиометрических смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=7/3$ по объему), а также бедной ($\varphi=0.6$) и богатой ($\varphi=1.5$) смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=7/3$ по объему) было исследовано в изотермическом реакторе струйного перемешивания.

Стехиометрический коэффициент φ определяется по формуле 2.1:

$$\varphi = \frac{C_{\text{гор}}/C_{\text{O}_2}}{C_{\text{гор}}^{\text{стех}}/C_{\text{O}_2}^{\text{стех}}} \quad 2.1$$

где $C_{\text{гор}}$ и C_{O_2} - концентрация горючего и кислорода в изучаемой смеси, соответственно; $C_{\text{гор}}^{\text{стех}}$ и $C_{\text{O}_2}^{\text{стех}}$ - концентрация горючего и кислорода в стехиометрической смеси, соответственно. Во всех экспериментах начальная мольная доля аммиака составляла 0.002 (2000 ppm). Эксперименты проводились при атмосферном давлении в диапазоне температур от 800 до 1300 К. Время пребывания (τ) газовой смеси внутри реактора было постоянным и составляло 1 с.

2.1.1 Описание экспериментальной установки с реактором струйного перемешивания

Детальное описание установки с реактором струйного перемешивания приведено в работе [75]. Реактор был спроектирован и эксплуатировался на основе рекомендаций, представленных в работе Аяс и др. [76], которые определяют геометрические требования и требования к времени пребывания для достижения условий идеального перемешивания. На рисунке 1 представлена схема экспериментальной установки, использованной в данной работе.

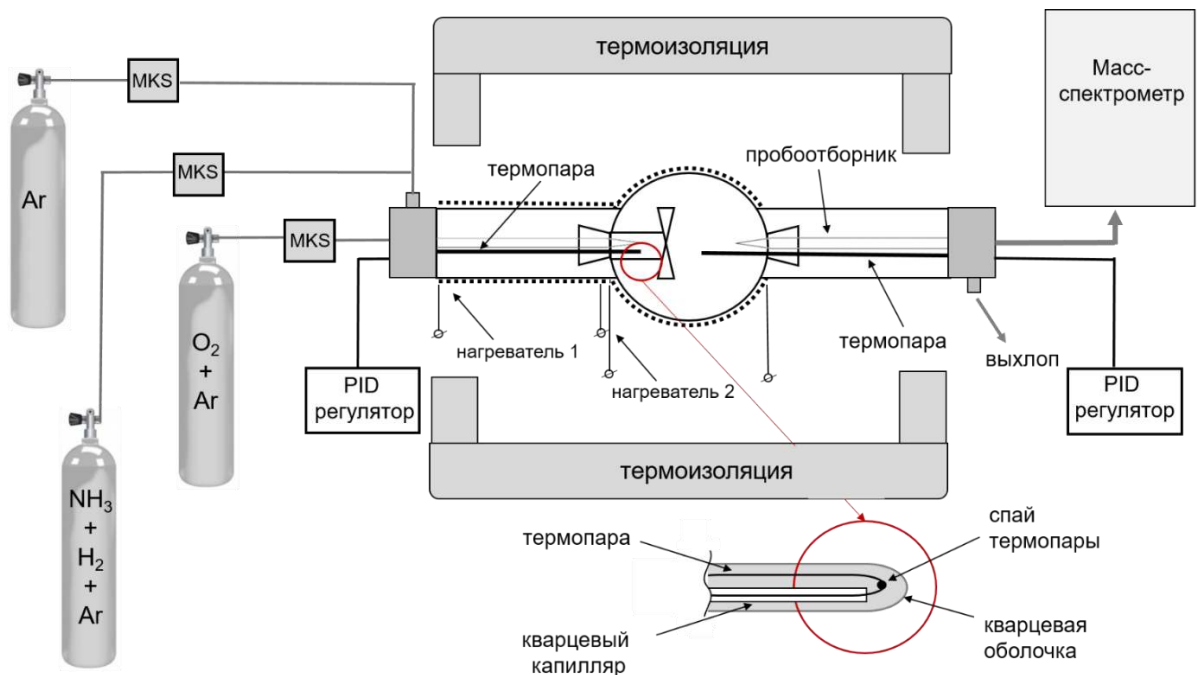


Рисунок 1. Схема изотермического реактора струйного перемешивания.

Реактор представляет собой кварцевую сферу (диаметром 56 мм) с двумя диаметрально припаянными кварцевыми трубками (диаметр 25 мм), через которые в реактор подаются реагенты и происходит отбор продуктов окисления. В месте, где трубка для подачи реагентов присоединена к сферической части реактора, находится так называемый инжекционный крест, который состоит из четырех трубок с внутренним диаметром 0.33 мм. Выходы этих трубок имеют разные направления и расположены в центре сферы. Такая конструкция, за счет разнонаправленности истечения газа из выходов трубок с высокой скоростью, обеспечивает интенсивное и равномерное перемешивание газа внутри центральной части реактора. Латунные фланцы прикреплялись к входной и выходной трубкам реактора с помощью термостойких силиконовых уплотнителей. Во фланце вдоль оси входной трубки закреплена кварцевая трубка диаметром 7 мм, которая на конце сужается до 1 мм. Через эту трубку в реактор подавалась смесь $O_2 + Ar$. В этом фланце также закреплена термопара (S- типа, $\varnothing=0.05$ мм) в кварцевой оболочке, при этом спай термопары расположен на входе в инжекционный крест. Во фланце, прикрепленном к входной трубке, имеется отверстие для подачи смесей NH_3+Ar или NH_3+N_2+Ar . Потоки окислителя (O_2+Ar) и топлива (NH_3+N_2+Ar) смешиваются непосредственно на входе в инжекционный крест. Во фланце, прикрепленном к выходной трубке, вдоль ее оси закреплена кварцевая трубка диаметром 7 мм, имеющая на конце коническое сужение с маленьким отверстием ($\varnothing=0.1$ мм). При помощи этой трубки происходит отбор газа в вакуумную систему масс-спектрометра. Также в этом фланце закреплена термопара (S-типа, $\varnothing=0.05$ мм) в кварцевой оболочке, при этом спай термопары расположен на выходе сферической части реактора. Фланец также оснащен отверстием, через которое осуществляется выход выхлопных газов.

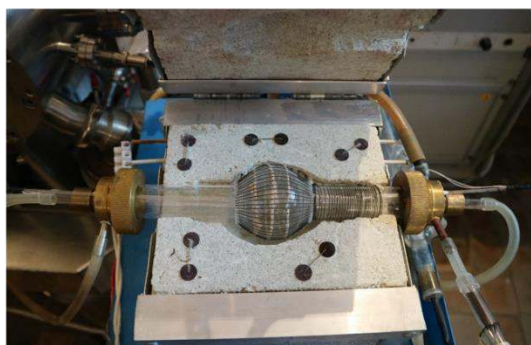
Реакционный объем сферической части реактора составляет ≈ 76 см³. Для нагрева реактора используется двухсекционный электрический нагреватель, изготовленный из нихромовой проволоки ($\varnothing=0.4$ мм). Первая секция служит для предварительного нагрева газа, подаваемого в реактор. Она расположена на входной трубке от входного латунного фланца до сферической части реактора. Вторая секция нагревателя расположена на поверхности сферической части реактора. Нагреватель на сферической части реактора был закреплен при помощи кварцевых колец с прорезями, позволяющими зафиксировать проволоку нагревателя таким образом, чтобы она имела надежный тепловой контакт с реактором. Для регулирования температуры секций нагревателя реактора используются интеллектуальные ПИД-регуляторы. Регуляторы температуры соединялись с термопарами, спаи которых расположены внутри реактора на входе в инжекционный крест и на выходе из сферической части. Благодаря обратной связи точность задания температуры во время эксперимента составляла $\pm 2^\circ C$.

Объемные потоки газов-реагентов устанавливались с помощью регуляторов массового расхода (MKS Instruments). Для анализа химического состава газовой смеси, выходящей из реактора, использовался масс-спектрометрический комплекс Hiden HPR-60 с квадрупольным масс-спектрометром. В данной работе измерены профили мольных долей H_2 , NH_3 , H_2O , N_2 , O_2 , Ar. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ во всех экспериментах.

На рисунке 2 представлены сферическая часть реактора с нагревателем, а также внешний вид установки.



Сферическая часть реактора



Реактор в теплоизолирующем кожухе



Общий вид

Рисунок 2. Изотермический реактор струйного перемешивания: сферическая часть реактора с нагревателем и внешний вид.

Существует следующая зависимость между интенсивностью характерного пика и мольной долей соединения:

$$I = S * X \quad 2.2$$

, где I - интенсивность массового пика в масс-спектре соединения, X - мольная доля, а S - коэффициент чувствительности для соответствующего соединения. Чтобы учесть изменение чувствительности масс-спектрометра с изменением температуры, интенсивность массовых пиков измеренных соединений была нормирована на интенсивность пика газа-разбавителя (в данном случае - аргона):

$$\frac{I}{I_{Ar}} = \frac{S}{S_{Ar}} * \frac{X}{X_{Ar}} \quad 2.3$$

Для нахождения калибровочного коэффициента S для каждого соединения была выполнена процедура калибровки. Таким образом существует однозначное соответствие между интенсивностью характерного пика в масс-спектре и мольной долей соединения. S одинаковым образом зависят от температуры для всех соединений. Для реагентов коэффициенты чувствительности были получены исходя из начального состава газовой смеси; для N_2 и H_2O коэффициенты чувствительности рассчитывались из баланса для элементов N и O соответственно [77, 78].

2.1.2 Процедура тестирования реактора

Для того, чтобы реактор, используемый в данной работе, можно было считать реактором идеального перемешивания, необходимо обеспечить однородность газовой смеси внутри реактора, а также однородность распределения температуры.

Однородность газовой смеси внутри реактора достигается за счет соответствия следующим критериям:

1) Число Рейнольдса (Re) для струй газа, истекающих из сопел трубок инжекционного креста, должно соответствовать турбулентному течению (экспериментально было показано, что Re должно быть больше 800).

2) Струи газа должны обеспечивать интенсивное перемешивание среды в сферической части реактора.

3) Скорость струй газа на выходе из сопел не должна превышать скорость звука.

Первый и третий пункты задают диапазон значений времени пребывания газовой смеси внутри реактора, а второй критерий - геометрическое соотношение между диаметрами реактора и сопел.

$$\frac{4}{3} \frac{R^3}{d^2 c_{sound}} \leq \tau \leq \frac{\rho A R^3}{230 \eta d} \quad 2.4$$

$$\frac{R}{d} > 64, \quad 2.5$$

, где R и d обозначают радиус реактора и внутренний диаметр сопел, соответственно; c_{sound} - скорость звука, τ - время пребывания, A - безразмерная постоянная, ρ и η - плотность и динамическая вязкость газа, соответственно [79].

В работе [76] путем измерения распределения времени пребывания, а также расчетов CFD был оценен диапазон величин времени пребывания, приемлемый для реакторов с различными конфигурациями. Было обнаружено, что для реакторов с конфигурацией, аналогичной конфигурации реактора, используемого в этой работе, допустимый диапазон времени пребывания составляет 0.5-5 сек. Однако, поскольку диапазон температур в настоящей работе составляет 800-1300 К, необходимо оценить диапазон значений времени пребывания для самой

высокой и самой низкой температур. В экспериментах в качестве разбавителя использовался аргон. Поэтому такие параметры, как скорость звука, динамическая вязкость и плотность были взяты для аргона.

R и d составляют 0.028 м и 0.00033 м соответственно. При 800 К и 1 атм ρ и η для аргона составляют 0.6 кг/м³ и 4.47×10^{-5} Па·с соответственно, c_{sound} равна 525 м/с, а постоянная A равна $\pi/4$. Значение параметра A неизвестно, но предполагается, что оно практически не меняется при переходе от одного газа к другому. При 1300 К и 1 атм ρ и η для аргона составляют 0.38 кг/м³ и 6.5×10^{-5} Па·с соответственно, c_{sound} равна 680 м/с.

Таким образом, при 800 К минимально допустимое время пребывания составляет 0.51 с, а максимально допустимое – 2.9 с. При 1300 К минимальное значение τ составляет 0.4 с, а максимальное – 1.31. Соотношение R/d равно 84.8.

Поскольку описанная установка была разработана и изготовлена в ходе данной работы, то необходимо также было провести проверку ее работоспособности путем сопоставления полученных с ее помощью результатов с известными литературными данными. Такая проверка проводилась, в частности, для окисления этана и водорода. Поскольку в экспериментах с этаном в качестве газа-разбавителя брался азот, необходимо также оценить допустимый диапазон значений времени пребывания.

При 750 К и 1 атм ρ и η для азота составляют 0.44 кг/м³ и 3.32×10^{-5} Па·с соответственно, c_{sound} равна 550 м/с. При 1200 К и 1 атм ρ и η для азота составляют 0.26 кг/м³ и 4.57×10^{-5} Па·с соответственно, c_{sound} равна 696 м/с.

Таким образом, при 750 К минимально допустимое время пребывания составляет 0.49 с, а максимально допустимое – 3.01с. Для 1200 К минимальное значение τ составляет 0.39 с, а максимальное – 1.29 с.

Как уже говорилось выше, другим важным параметром является однородность распределения температуры внутри реактора. На рисунке 3 представлено измеренное распределение температуры внутри реактора.

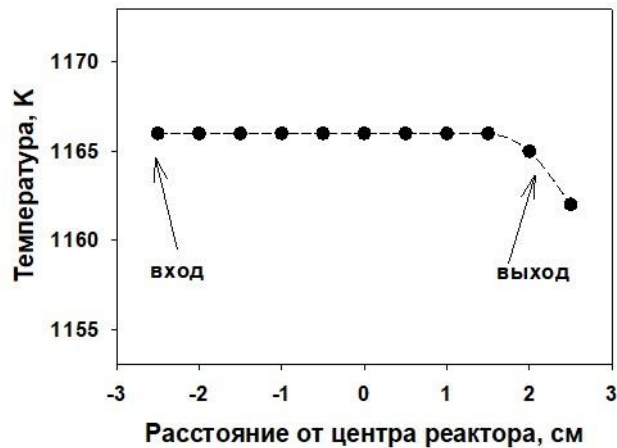


Рисунок 3. Распределение температуры внутри реактора.

Эти измерения показывают, что разница температур в центре реактора и вблизи выхода из него составляет около $\pm 4\text{K}$. Следовательно, реактор, изготовленный и используемый в данной работе можно рассматривать как изотермический реактор идеального перемешивания.

2.1.3 Тестирование реактора: окисление смеси $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$

Чтобы проверить и обосновать достоверность результатов, полученных с помощью новой экспериментальной установки, используемой в данной работе, было изучено окисление бедной смеси $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$. В этом тестовом эксперименте мольная доля C_2H_6 была равна 0.003, диапазон температуры составлял от 750 до 1190 К, время пребывания составляло 0.6 с, давление - 1 атм, $\phi=0.5$.

Реакционный объем реактора, используемого в настоящей работе, примерно в 2 раза больше, чем в работе Даго и др. [80]. Это не позволяет проводить эксперименты с тем же самым временем пребывания, как и в работе [80], в частности, из-за технических ограничений системы подачи газа. Поскольку прямое сравнение полученных при тестировании установки экспериментальных данных по окислению C_2H_6 и данных из работы Даго и др. [80] не представляется возможным, сначала было проведено численное моделирование окисления этана при времени пребывания 0.1 с использованием механизма Aramco 3.0 [81]. Ранее этот механизм был протестирован на экспериментальных данных, полученных в широком диапазоне условий, и считается одним из наиболее надежных механизмов окисления малых углеводородов. Результаты моделирования показали хорошее согласие с экспериментальными данными, представленными в работе Даго и др. [80]. Таким образом, механизм Aramco 3.0 [81] показал хорошую предсказательную способность для окисления смеси $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ в реакторе струйного перемешивания. Поэтому с помощью данного механизма было выполнено численное моделирование окисления бедной ($\phi=0.5$) смеси $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ (мольная доля C_2H_6 составляла 0.003)

в диапазоне температур 750-1190 К и времени пребывания 0.6 с. Эти условия подходят для экспериментальной установки, используемой в данной работе.

Сравнение экспериментальных и численных данных по профилям мольных долей C_2H_6 , O_2 и CO_2 приведено на рисунке 4. Оно показало, что расчеты по механизму Aramco 3.0 и экспериментальные данные согласуются в пределах погрешности эксперимента, что косвенно свидетельствует о соответствии экспериментальных результатов, полученных в данной работе, результатам из работы Даго и др. [80] и доказывает правильность работы установки.

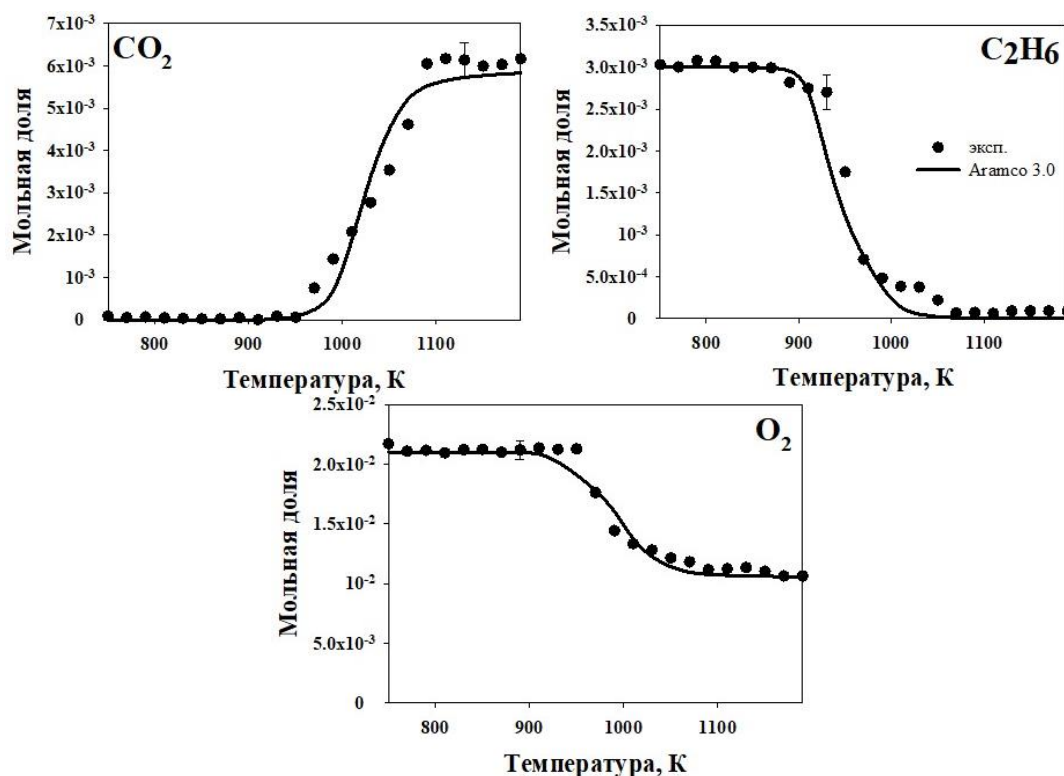


Рисунок 4. Профили мольных долей реагентов (C_2H_6 , O_2) и основного продукта окисления (CO_2) в зависимости от температуры для окисления бедной смеси $C_2H_6/O_2/N_2$.

2.1.4 Тестирование реактора: окисление смеси $H_2/O_2/Ar$

Также работоспособность данной установки была проверена на окислении смеси $H_2/O_2/Ar$. Эта смесь была выбрана по той причине, что водород имеет высокую реакционную способность. Поэтому ожидается, что при неправильной работе установки в сильной мере исказится профиль мольной доли водорода. Было изучено окисление бедной смеси $H_2/O_2/Ar$. В этом тестовом эксперименте мольная доля H_2 была равна 0.00126, диапазон температуры составлял от 690 до 1110 К, время пребывания – 0.6 с, давление - 1 атм, $\phi=0.2$.

Для проверки корректности работы установки в случае окисления смеси $H_2/O_2/Ar$ был применен тот же подход, что и в случае окисления смеси $C_2H_6/O_2/N_2$, а именно было проведено

численное моделирование при помощи механизма Aramco 3.0 и проведено сравнение с экспериментальными данными.

На рисунке 5 приведено сравнение экспериментальных и численных данных по профилям мольных долей H_2 , O_2 и H_2O . Оно показало, что механизм Aramco 3.0 и экспериментальные данные согласуются в пределах погрешности эксперимента, что также доказывает правильность работы установки.

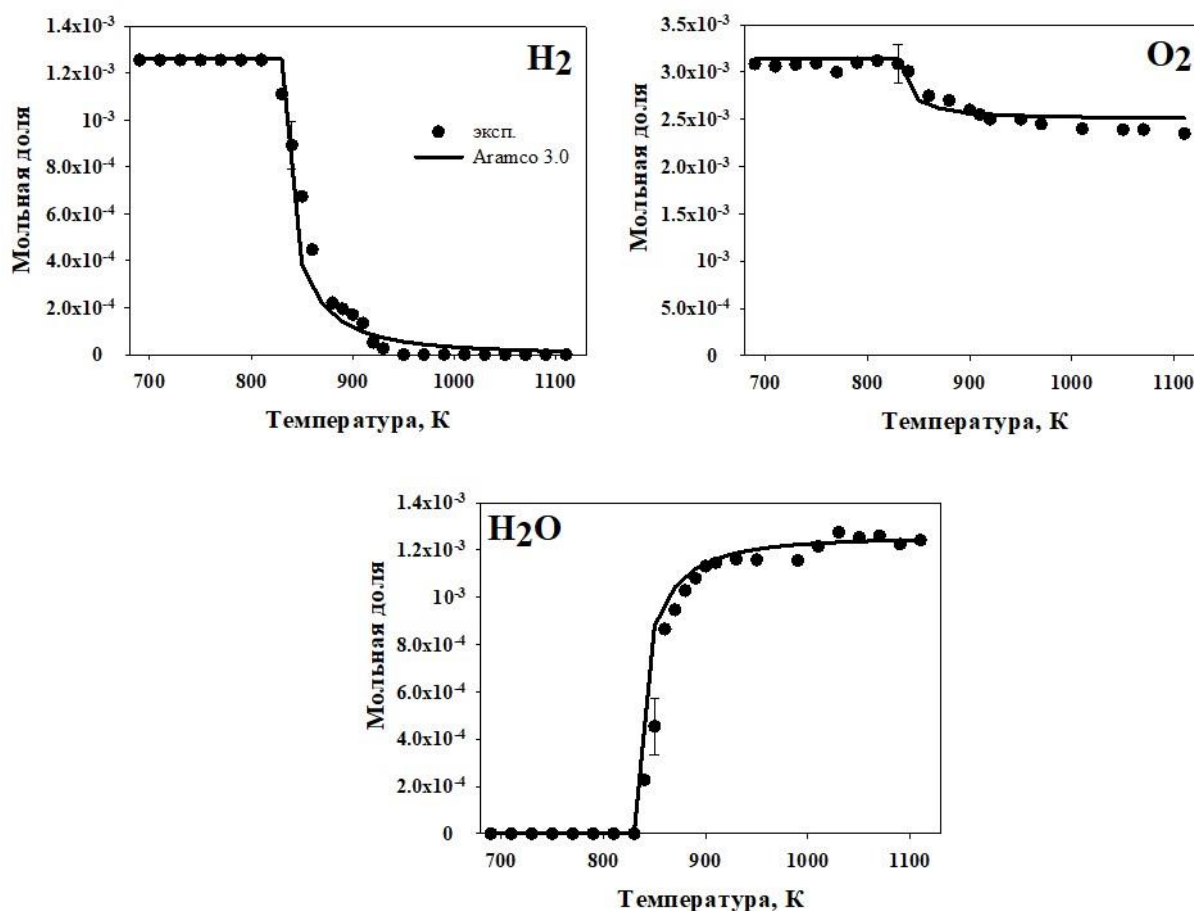


Рисунок 5. Профили мольных долей реагентов (H_2 , O_2) и основного продукта окисления (H_2O) в зависимости от температуры для окисления бедной смеси $H_2/O_2/Ar$.

2.2 Измерение скорости распространения пламен

Для измерения величины ламинарной скорости горения пламен предварительно перемешанных смесей $NH_3/H_2/O_2/N_2$ в работе была использована горелка Махе-Хебра, являющаяся модификацией горелки Бунзена. На рисунке 6 представлена схема горелки.

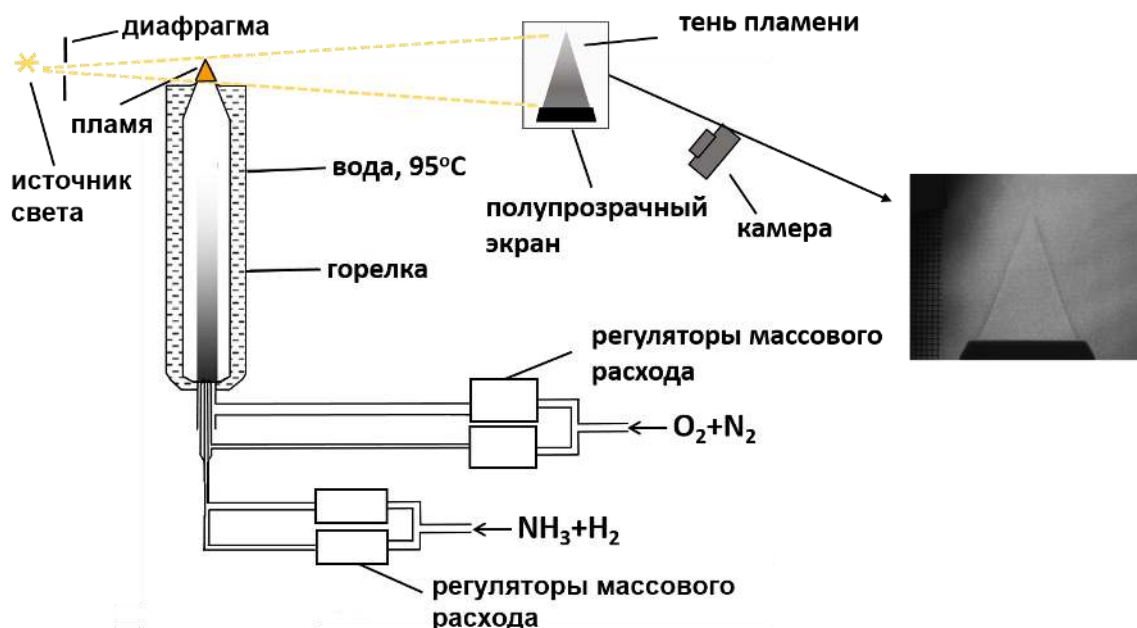


Рисунок 6. Схема горелки Махе-Хебра.

Горелка представляет собой кварцевую трубку, имеющую длину 27 см и диаметр 2 см. На длине 3 см горелка сужается до диаметра 1 см (отношение площади сечений составляет 4.7). При такой конструкции горелки пламя имеет форму правильного конуса. Это достигается за счет постоянства скорости газа по всему поперечному сечению на выходе из трубки. Ламинарная скорость горения определяется как отношение величины полного потока горючей смеси к площади пламени (формула 2.6)

$$U = \frac{V}{\Sigma} \quad 2.6$$

, где V – полный поток горючей смеси ($\text{см}^3/\text{с}$), Σ - площадь пламени (в данном случае рассчитывается как площадь боковой поверхности конуса), U - ламинарная скорость горения. Объемные расходы компонентов горючей смеси задавались при помощи регуляторов массового расхода газов (Bronkhorst).

В этой работе соотношение аммиак/водород составляло 7/3 (по объему), соотношение кислород/азот составляло 3/7 (по объему). Эксперименты проводились при атмосферном давлении. Температура горелки поддерживалась равной 368 К при помощи водяного термостата. Диапазон значений коэффициента избытка топлива составлял от 0.7 до 1.5.

По оценке точность определения скорости распространения пламени данным методом составляет $\pm 10\text{-}15\%$. Чтобы оценить погрешность измеренных значений, учитывалась точность задания потоков реагентов ($\pm 2\%$) и точность определения геометрических размеров пламени ($\pm 10\%$). Данный метод измерения ламинарной скорости горения является одним из наиболее

простых, однако в то же время он позволяет получить приемлемую точность, в частности, для оценки предсказательной способности химико-кинетических механизмов [82].

2.3 Измерение структуры пламен

2.3.1 Изучаемые пламена

В работе изучалась структура пламен топливных смесей аммиак/водород/кислород/аргон различного состава при давлениях 1, 4 и 6 атм. В таблице.1. приведены составы горючих смесей, а также условия стабилизации пламен $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ на плоской горелке.

Таблица 1. Составы горючих смесей и условия стабилизации пламен $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

φ	p, атм	Мольные доли реагентов				Линейная скорость газа на поверхности горелки (см/с)	NH_3/H_2
		NH_3	H_2	O_2	Ar		
1.0	1	0.222	-	0.167	0.611	14.82	-
1.0	1	0.086	0.086	0.108	0.719	24.7	1/1
0.8	1	0.077	0.077	0.121	0.725	24.7	1/1
1.2	1	0.106	0.106	0.11	0.679	24.7	1/1
1.0	4	0.086	0.086	0.108	0.719	7.72	1/1
0.8	4	0.077	0.077	0.121	0.725	7.72	1/1
1.2	4	0.106	0.106	0.11	0.679	7.72	1/1
1.0	6	0.086	0.086	0.108	0.719	5.15	1/1
0.8	6	0.077	0.077	0.121	0.725	5.15	1/1
1.2	6	0.106	0.106	0.11	0.679	5.15	1/1

В работе изучалось влияние добавки водорода на структуру пламени аммиака, а также влияние коэффициента избытка топлива и давления на образование оксидов азота.

2.3.2 Устройство горелки и система подачи топливных смесей

На рисунке 7а представлена схема устройства плоской горелки, используемой для стабилизации изучаемых пламен.

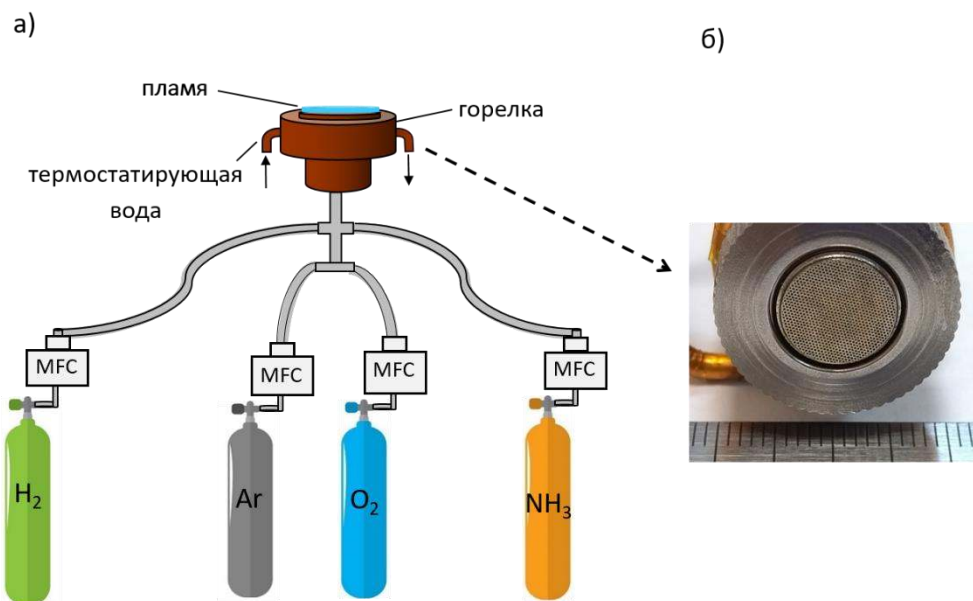


Рисунок 7. Схема устройства горелки и системы подачи горючей смеси (а), а также внешний вид горелки с покрытием (б).

Эксперименты при атмосферном давлении проводились при помощи горелки, которая представляет собой перфорированный латунный диск, имеющий следующие геометрические размеры: диаметр и толщина диска составляют 16 и 3 мм, соответственно. Диаметр отверстий и расстояние между их центрами составляют 0.5 и 0.7 мм, соответственно. Поскольку известно, что латунь имеет свойство вступать в химические реакции с аммиаком и ее не рекомендуется использовать в системах, содержащих аммиак, горелка была покрыта тонким слоем никеля. На рисунке 7б представлен внешний вид горелки с покрытием.

Для стабилизации пламен при повышенных давлениях использовалась горелка меньшего диаметра (9.7 мм) и меньшей толщины – 1.5 мм. Диаметр отверстий и расстояние между их центрами составляют 0.2 и 0.28 мм, соответственно.

Диск закреплялся в латунном корпусе, оснащенном рубашкой охлаждения, которая, в свою очередь, подключалась к термостату для поддержания постоянной температуры горелки. В данных экспериментах температура горелки поддерживалась равной 95°C. Равномерность потока газа на выходе по сечению горелки обеспечивалась за счет помещения внутрь горелки стальных шариков диаметром 3 мм.

Потоки газов задавались при помощи регуляторов массового расхода (Bronkhorst), для которых проводилась процедура калибровки с использованием эталонного расходомера газа. Чистота используемых газов составляла 99.9%.

В ходе эксперимента горелка перемещалась в вертикальном направлении при помощи микровинтового механизма. Для контроля расстояния между поверхностью горелки и кончиком

зонда использовался катетометр, который обеспечивал точность измерения расстояния ± 0.01 мм [83].

2.3.3 Масс-спектрометрическая установка

Химическая структура пламени представляет собой набор профилей концентраций веществ в зависимости от расстояния между горелкой и пробоотборником. На рисунке 8 приведена схема масс-спектрометрической установки, используемой в данной работе для измерения химической структуры пламен.

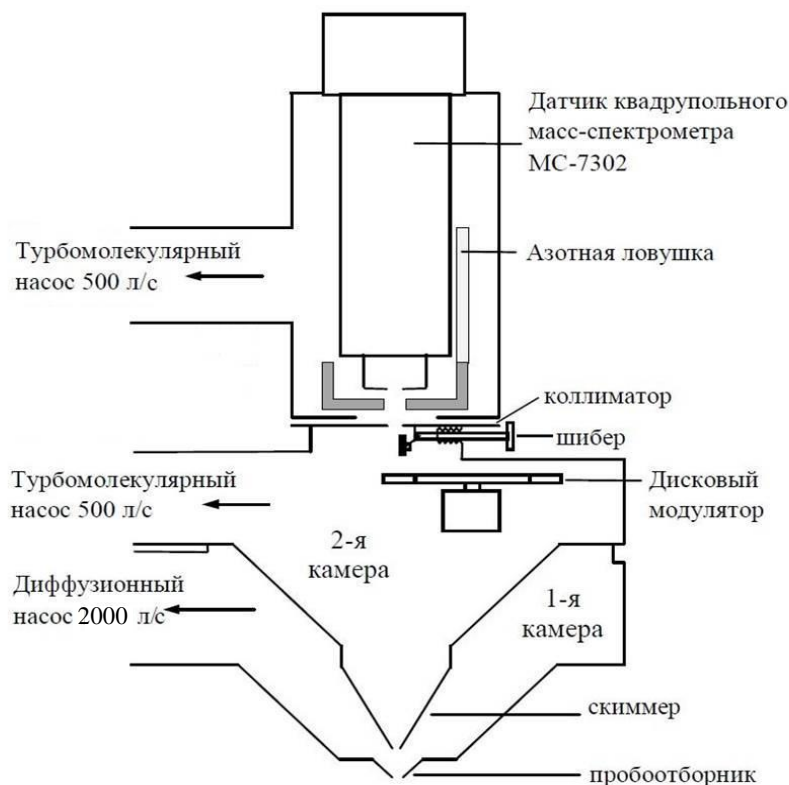


Рисунок 8. Схема масс-спектрометрической установки.

Система отбора пробы из пламени включает в себя зонд, а также систему ввода пробы в масс-спектрометр в виде молекулярного пучка для последующего анализа. Данная масс-спектрометрическая установка имеет дифференциальную систему откачки. При атмосферном давлении отбор пробы из пламени осуществлялся с помощью кварцевого звукового зонда (внутренний угол раствора - 40° , диаметр отверстия на кончике - 80 мкм). Толщина стенок около отверстия составляла также 80 мкм, что позволяет минимизировать эффекты возмущения пламени, вызванные присутствием зонда.

При повышенных же давлениях необходимо использовать зонд с меньшим отверстием, потому как такие пламена имеют более узкую зону основных химически превращений по сравнению с пламенами, стабилизированными при атмосферном давлении. Так, в экспериментах

при 4 и 6 атм отбор пробы из пламени также проводился при помощи кварцевого зонда, имеющего следующие параметры: внутренний угол раствора составлял 40° , диаметр отверстия на кончике и толщина стенок возле кончика – 40 и 80 мкм, соответственно [84, 85].

Кварцевый пробоотборник крепится к металлическому фланцу, оснащенного системой охлаждения, который, в свою очередь, соединяется с вакуумной системой масс-спектрометрической установки. После того как газ поступает в пробоотборник, он расширяется, образуя сверхзвуковую струю. Далее газовая проба попадает в первую камеру вакуумной системы, рабочее давление в которой составляет 10^{-3} торр. Газ из первой ступени откачивается при помощи диффузионного паромасляного насоса, производительностью 2000 л/с.

Свободно расширяющаяся струя газа поступает через скиммер во вторую вакуумную камеру, давление в которой составляет $3 \cdot 10^{-5}$ торр. Вторая камера откачивается при помощи турбомолекулярного насоса, производительностью 500 л/с. Скиммер представляет собой металлический конус с внутренним углом раствора 40° , внешним - 60° , и диаметром отверстия на кончике – 0.64 мм. Скиммер располагается на расстоянии 20 см от отверстия пробоотборника. При помощи скиммера происходит выделение центральной части звуковой струи, которая не взаимодействует со стенками и, таким образом, является невозмущенной. Между скиммером и коллиматором расположен модулятор пучка. Расстояние между скиммером и коллиматором составляет 35 см. Модулятор пучка представляет собой диск с прорезями. Для приведения модулятора в движение используется специальный шаговый двигатель. Из-за вращения модулятора происходит периодическое прерывание молекулярного пучка, что позволяет добиться приемлемого соотношения сигнал/шум посредством вычета фонового сигнала в ходе измерения масс-спектра.

Молекулярный пучок после прохождения коллиматора попадает в камеру ионного источника квадрупольного масс-спектрометра MS-7302. Ионный источник располагается на расстоянии 50 мм от коллиматора. Камера ионного источника откачивается при помощи турбомолекулярного насоса, имеющего производительность 500 л/с, рабочее давление в этой камере составляет $6 \cdot 10^{-8}$ торр.

Система сбора данных реализована на основе аппаратуры КАМАК. При помощи данной системы задается энергия ионизирующих электронов, а также производится как настройка масс-спектрометра по массе измеряемых ионов, так и измерение количества ионов, которые образуются в ходе ионизации пробы. Аппаратура КАМАК также позволяет осуществлять управление, в частности, приводом модулятора.

Регистрация масс-спектров производилась в режиме счета отдельных ионов. После прохождения квадрупольного масс-фильтра и системы ионной оптики, ионы попадают на ВЭУ-6 (вторичный электронный умножитель), в результате чего на его выходе возникает электрический сигнал. Сигнал с ВЭУ-6 усиливается при помощи преобразователя импульсов, а затем подается на 24-х разрядный счетчик импульсов. Для вычета фонового сигнала из измеряемого масс-спектра регистрируется количество ионов как при прохождении молекулярного пучка через коллиматор, так и при его отсутствии (фоновый спектр, соответствующий перекрытию молекулярного пучка модулятором). Для синхронизации положения модулятора при осуществлении таких измерений используется фотодатчик. Сигнал с фотодатчика поступает на выходы двух таймеров, которые, в свою очередь, формируют интервалы, в пределах которых осуществляется счет импульсов с ВЭУ. Такой подход позволяет производить вычет фонового сигнала из измеряемого в режиме реального времени.

Для управления квадрупольным фильтром масс-спектрометра используется ЦАП (цифро-аналоговый преобразователь), который, в свою очередь, управляется с компьютера. По сигналу с компьютера через ЦАП на вход высокочастотного генератора масс-спектрометра подается напряжение, которое соответствует массе измеряемых ионов.

Уменьшение разброса энергий ионизирующих электронов достигается при помощи специальной системы компенсации падения напряжения на катоде. Такой подход позволяет получить разброс энергии ионизирующих электронов порядка ± 0.25 эВ. Для измерения структуры изучаемых пламен энергия ионизирующих электронов устанавливалась в пределах 12.5-18 эВ. Значение энергии ионизирующих электронов подбиралось для каждого вещества индивидуально так, чтобы уменьшить вклады в измеряемый пик массы от других соединений. Нужно отметить, что для обеспечения удовлетворительного соотношения сигнал/шум, значение энергии ионизирующих электронов бралось несколько выше значения порога ионизации [84, 78].

2.3.4 Камера высокого давления

Измерения структуры пламен при повышенных давлениях (4 и 6 атм) проводились при помощи камеры высокого давления, в которую, в свою очередь, помещалась горелка [78, 86]. На рисунке 9 приведена ее схема.

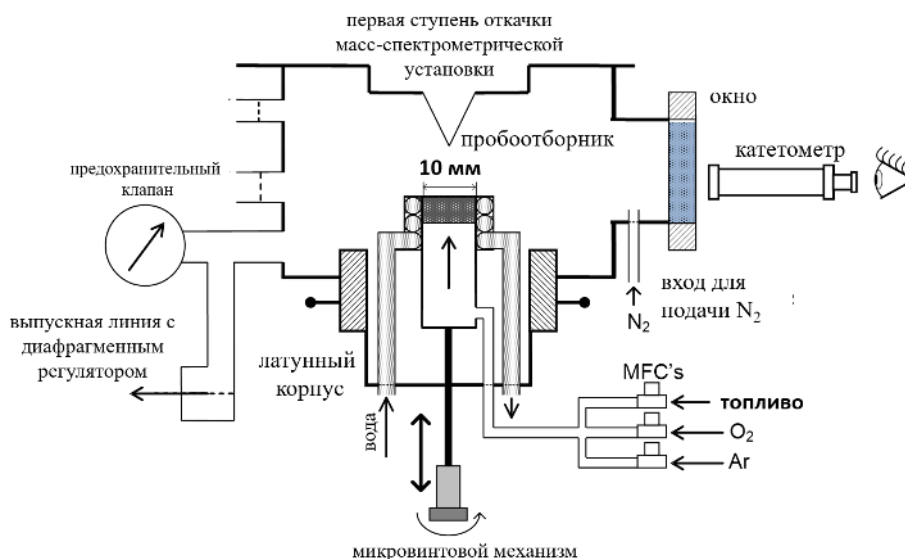


Рисунок 9. Схема камеры высокого давления.

Для создания давления в камере использовался азот. Максимальная величина давления, которое может быть создано внутри камеры, составляет 10 атм. Оптический доступ в камеру осуществлялся при помощи специального окна, закрепленного в боковом фланце. При проведении экспериментов для прозрачности окна необходимо исключить конденсацию воды на нем. В связи с этим азот, при помощи которого создавалось давление в камере, подавался через этот фланец. Для регулировки величины давления в камере использовался диафрагменный регулятор на выпускной линии. Величина давления может быть задана с точностью 1%. Контроль величины давления внутри камеры осуществлялся при помощи специального предохранительного клапана и манометра. При проведении экспериментов верхний фланец камеры присоединялся к фланцу, к которому, в свою очередь, крепился пробоотборник.

2.3.5 Измерение профилей температуры

В данной работе профили температуры в изучаемых пламенах измерялись при помощи микротермопарного метода. Термопара устанавливалась таким образом, чтобы расстояние от отверстия пробоотборника до спая термопары составляло 0.2 мм. Это расстояние оставалось фиксированным, а горелка перемещалась относительно зонда. Результатом таких измерений является зависимость температуры от расстояния между зондом и горелкой. Нужно отметить, что профиль температуры является задаваемым граничным условием при численном моделировании структуры пламен, следовательно, его необходимо измерять в присутствии пробоотборника. Такой подход позволяет учесть аэродинамические и тепловые возмущения, вносимые зондом в пламя. На рисунке 10 представлена схема конструкции термопары.

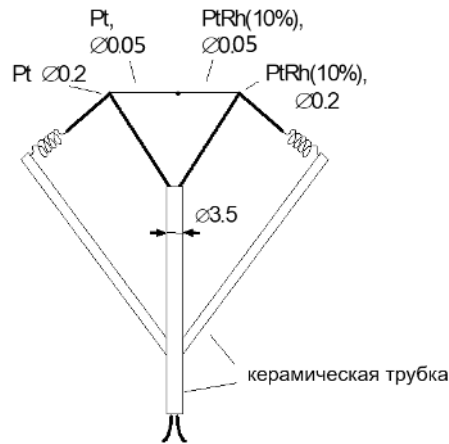


Рисунок 10. Схема конструкции термопары для измерения температурных профилей в пламенах.

В рамках настоящей работы для измерения температурных профилей были использованы тонкие термопары S-типа (Pt-Pt10%Rh), для изготовления которых использовалась проволока диаметром 50 мкм. Измерение температуры при давлениях 4 и 6 атм проводилось при помощи более тонких термопар, изготовленных из проволочек диаметром 30 мкм. Тонкие проволочки спаивались под микроскопом при помощи контактной электрической сварки. В качестве поддерживающих контактов использовались более толстые проволочки диаметром 200 мкм. Свободные концы термопары приваривались к поддерживающим контактам, при этом материал поддерживающего контакта был таким же, как и материал конца термопары, приваренного к нему. Поддерживающие контакты частично помещались в керамические трубочки, а их свободные концы были приварены к контактам измерительной системы. Поскольку в процессе измерения температуры необходимо исключить деформацию термопары, для поддержания постоянного натяжения термопары использовались пружины. При проведении экспериментов необходимо исключить протекание каталитических реакций на поверхности термопары. С этой целью на ее поверхность был нанесен оксид кремния (SiO_2) [87].

Так как в процессе температурных измерений происходит потеря тепла термопарой на излучение, необходимо учесть данный эффект. Для учета величины поправки на излучение была использована формула 2.7:

$$\Delta T = T_g - T_c = \frac{\left[1.25 \cdot \varepsilon \cdot \sigma_c \cdot d^3 \cdot (T_c^4 - T_w^4) \cdot \left(\frac{\eta}{\rho v} \right)^{\frac{1}{4}} \right]}{\lambda} \quad 2.7$$

, где T_g - температура газа, T_c - температура спая термопары, T_w - температура окружающей среды, ε - коэффициент черноты материала термопары, σ_c - постоянная Стефана-Больцмана, d - диаметр термопары, λ , η - коэффициенты теплопроводности и вязкости газа (в данном случае эти параметры взяты для аргона, являющегося основным компонентом газовой смеси), ρ , v -

плотность и скорость газа [88, 89]. Для использованных в работе термпар величина радиационной поправки при температуре 1600К составляет ≈ 200 К. Погрешность измерения температуры составляет ± 40 К.

2.3.6 Получение профилей концентрации соединений в пламени

В настоящей работе экспериментально измерялись профили мольных долей H_2 , NH_3 , O_2 , N_2 , H_2O , NO , N_2O , NO_2 , H , O , OH и NH_2 . Значения энергии ионизирующих электронов, а также методы калибровки приведены в таблице 2.

Таблица 2. Измеренные соединения. IE - энергия ионизации (справочные данные); E - энергия ионизирующих электронов

m/z	Формула	Название соединения	IE (эВ)	E (эВ)	Метод калибровки	Точность измерений
1	H	Атомарный водород	13.6	16.65	Прямая	$\pm 50\%$
2	H ₂	Молекулярный водород	15.43	18	Прямая	$\pm 20\%$
16	NH ₂	Аминорадикал	10.78	13.6	RICS(NH ₃)	$\pm 50\%$
16	O	Атомарный кислород	13.62	16.65	Прямая	$\pm 50\%$
17	NH ₃	Аммиак	10.07	12.5	Прямая	$\pm 20\%$
17	OH	Гидроксильный радикал	13.02	16.65	Прямая	$\pm 50\%$
18	H ₂ O	Вода	12.62	16.65	Баланс по O	$\pm 20\%$
28	N ₂	Азот	15.58	16.65	Прямая	$\pm 20\%$
30	NO	Моноксид азота	9.26	16.65	Прямая	$\pm 20\%$
32	O ₂	Кислород	12.07	16.65	Прямая	$\pm 20\%$
40	Ar	Аргон	15.76	16.2	Прямая	$\pm 20\%$
44	N ₂ O	Оксид азота	12.89	18	Прямая	$\pm 50\%$
46	NO ₂	Диоксид азота	9.59	18	RICS(N ₂ O)	$\pm 50\%$

RICS - метод отношения сечений ионизации

Чтобы для i -го соединения пересчитать интенсивность сигнала I_i в мольную долю X_i , использовались калибровочные коэффициенты (нормированные на калибровочный коэффициент для аргона), зависящие от энергии ионизирующих электронов, S_i/S_{Ar} . Тогда:

$$\frac{I_i}{I_{Ar}} = \frac{S_i}{S_{Ar}} \cdot \frac{X_i}{X_{Ar}} \quad 2.8$$

Из-за высокого коэффициента разбавления топливной смеси мольная доля Ar считалась постоянной.

Величина S/S_{Ar} для H_2 , NH_3 , O_2 , N_2 , NO и N_2O определялась путем прямых калибровочных экспериментов. Для прямой калибровки использовались газовые смеси известного состава. Уравнение материального баланса по элементу O использовалось для определения калибровочного коэффициента для H_2O [90]. Для радикалов H, O и OH использовался метод, описанный в работе [91]. Данный метод заключается в том, что в водородных пламенах в конечной зоне имеет место детальный баланс следующих реакций: $H_2+OH=H_2O+H$, $H_2+O=H+OH$, $O_2+H=OH+O$. Зная константы равновесия этих реакций, можно получить выражения для концентрации H, O и OH, и, тем самым, определить соответствующие калибровочные коэффициенты.

Для таких соединений, как NH_2 и NO_2 провести процедуру прямой калибровки не представляется возможным. Поэтому для данных веществ коэффициенты чувствительности были оценены методом отношения сечений ионизации (RICS) [90]. Суть этого метода описана ниже.

Выражение для коэффициента чувствительности может быть записано как:

$$S_i = \sigma_i(E) D_i(m) F(p, T) \quad 2.9$$

, где σ_i - сечение ионизации соединения i при энергии ионизирующих электронов равной E , $D(m)$ - коэффициент чувствительности масс-спектрометра, который определяется массой регистрируемого иона, $F(p, T)$ - эмпирическая функция зависимости плотности молекулярного пучка от давления и температуры в зоне ионизации. Считаем, $F(p, T)$ одинаковой для всех соединений. Тогда можно записать следующее отношение:

$$\frac{S_i}{S_j} = \frac{\sigma_i(E_i) D_i(m)}{\sigma_j(E_j) D_j(m)} \quad 2.10$$

Если соединения имеют близкие значения молекулярного веса, то $D_i(m)/D_j(m) \approx 1$. То есть отношение сечений ионизации определяет отношение коэффициентов чувствительности. Так, если для соединения i известны S_i и $\sigma_i(E_i)$, а для соединения j известно значение сечения ионизации $\sigma_j(E_j)$, то можно рассчитать значение S_j .

Для NO_2 значение сечения ионизации бралось из базы данных NIST [92]. Для NH_2 соответствующая величина в базе отсутствует. Поэтому сечение ионизации NH_2 было оценено при помощи методов, описанных в работах [93, 94].

Точность измерения концентрации реагентов и основных продуктов составляет $\pm 20\%$ от их максимальных мольных долей в пламени. Точность измерения остальных веществ составляет $\pm 50\%$.

Как уже говорилось выше, использование зонда для отбора пробы из пламени неизбежно приводит к газодинамическим возмущениям. Для их учета профили концентрации, полученные экспериментально, были сдвинуты по направлению к поверхности горелки на величину, рассчитанную по формуле 2.11:

$$z = d \cdot \left(\frac{Q}{S \cdot V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.11$$

, где d - диаметр отверстия на кончике зонда, Q – объемный поток газа через отверстие зонда, S - площадь отверстия зонда, V - линейная скорость газа, набегающего на зонд. В каждом пламени величина сдвига была одинаковой для профилей всех соединений [77]. В частности, в данных экспериментах сдвиг составлял около 0.2-0.4 мм.

2.4 Численное моделирование

Для детального анализа химических процессов, происходящих при горении и окислении топлив, широко используется численное моделирование. Методы численного моделирования позволяют рассчитать, в частности, такие характеристики изучаемых систем, как химическая структура, ламинарная скорость горения, а также состав продуктов окисления.

Численные задачи такого рода решаются при помощи специальных программных пакетов. В данной работе использовался программный пакет CHEMKIN, являющийся разработкой Национальной лаборатории Сандия [95, 96, 97, 98, 99, 100]. Данный программный пакет позволяет решать газодинамические задачи, учитывая детальную кинетику, термохимические и транспортные свойства веществ. В данной работе были использованы следующие модули, входящие в пакет CHEMKIN: PREMIX и PSR.

Модуль PREMIX (premixed flame) позволяет проводить численное моделирование ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей реагентов. Данный код предназначен для расчетов характеристик (одномерных) свободно распространяющихся пламен, либо пламен, стабилизированных на плоской горелке. Результатом расчетов являются профили концентраций веществ и температуры, а также скорость распространения пламен. В случае свободно распространяющихся адиабатических пламен тепловые потери отсутствуют, при этом

профили концентрации веществ и температуры, а также скорость распространения рассчитываются исходя из уравнений сохранения. В случае же расчета пламени, стабилизированного на плоской горелке, скорость массового расхода известна (исходя из начального состава горючей смеси), а температурный профиль может быть рассчитан программой исходя из уравнения сохранения энергии, либо задаваться пользователем. На практике обычно используется профиль температуры, полученный в результате экспериментальных измерений, что исключает необходимость моделирования тепловых потерь в горелку. Входные данные для моделирования также включают в себя мольные доли реагентов, массовый расход топливной смеси и давление. Значения параметров GRAD и CURV задавались равными 0.05; при моделировании также учитывались эффекты многокомпонентной диффузии и термодиффузии.

Модуль PSR (perfectly stirred reactor) используется для численного моделирования стационарных процессов окисления предварительно перемешанных смесей реагентов. Результатом расчетов являются профили концентрации веществ в зависимости от температуры реактора. Набор входных данных для моделирования окисления смесей в изотермическом реакторе струйного перемешивания включает в себя такие параметры как реакционный объем реактора, время пребывания, набор значений температуры, а также значения мольных долей реагентов в смеси.

2.4.1 Математическая постановка задачи PREMIX

Изобарическое квазиодномерное пламя может быть описано следующей системой уравнений сохранения:

уравнение непрерывности:

$$\dot{M} = \rho u S \quad 2.12$$

уравнение сохранения энергии:

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{C_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda S \frac{dT}{dx} \right) + \frac{S}{C_p} \sum_{j=1}^J \rho X_j V_j C_{pj} \frac{dT}{dx} + \frac{S}{C_p} \sum_{j=1}^J \dot{w}_j h_j W_j = 0 \quad 2.13$$

уравнение сохранения компонентов:

$$\dot{M} \frac{dX_j}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho S X_j V_j) - S \dot{w}_j W_j = 0 \quad (j=1, \dots, J) \quad 2.14$$

уравнение состояния идеального газа:

$$P = \sum P_j = \sum \frac{\rho_j R T}{W_j} = \frac{\rho R T}{\bar{W}} \quad 2.15$$

В уравнениях 2.12-2.15 x -пространственная координата, \dot{M} -массовая скорость потока, T -температура, X_j -массовая доля j -го компонента (система состоит из J компонентов), P -давление,

P_j – давление j -го компонента смеси, u -скорость газовой смеси, ρ -массовая плотность, ρ_j -массовая плотность j -го компонента, W_j -молекулярный вес j -го компонента, \bar{W} -средний молекулярный вес смеси, R -универсальная газовая постоянная, λ – теплопроводность смеси, C_p – величина теплоемкости при постоянном давлении, C_{pj} – величина теплоемкости при постоянном давлении для j -го компонента, \dot{w}_j – скорость образования j -го компонента в химической реакции на единицу объема, h_j – удельная энтальпия образования j -го компонента, V_j – диффузионная скорость j -го компонента, S -величина площади поперечного сечения трубки тока, которая ограничивает пламя (по умолчанию данная величина считается постоянной).

Диффузионная скорость (V_j) рассчитывается либо по модели многокомпонентной диффузии:

$$V_j = \frac{1}{C_j \bar{W}} \left(\sum_{i=1}^J W_i D_{ji} \frac{dC_i}{dx} \right) - \frac{D_j^T}{\rho X_j T} \frac{dT}{dx} \quad 2.16$$

либо же в приближении усреднения по смеси:

$$V_j = -D_j \frac{1}{C_j} \frac{dC_j}{dx} - \frac{D_j^T}{\rho X_j T} \frac{dT}{dx} \quad 2.17$$

В формулах 2.16-2.17 $D_j = \frac{1-X_j}{\sum_{i \neq j} C_i / D_{ij}}$ – коэффициент диффузии усредненной смеси, D_{ij} – бинарные коэффициенты диффузии, D_j^T – коэффициенты термодиффузии, X_j -массовая доля j -го компонента, C_j -мольная доля j -го компонента.

Если расчеты проводятся с использованием заданного профиля температуры (как в случае пламени, стабилизированного на горелке), то не существует принципиальных отличий в выборе модели диффузии, поскольку в таком случае ширина зоны основных химических превращений однозначно определена. Однако если расчеты проводятся для свободно распространяющегося пламени, для повышения точности получаемых результатов необходимо использовать модель многокомпонентной диффузии.

В случае пламени, стабилизированного на горелке, массовая скорость потока (\dot{M}) является постоянной величиной. Для определения температуры и массовой скорости компонентов ($X_j + \rho X_j V_j S / \dot{M}$) на «холодной границе» используются начальные условия. «Горячая» граница соответствует нулевому градиенту концентраций и температуры, что, в свою очередь, говорит об отсутствии потерь энергии и массы из-за диффузии.

В модели свободно распространяющегося пламени массовая скорость потока (\dot{M}) является собственным значением системы уравнений. Следовательно, ее решение требует

дополнительного граничного условия. Оно заключается в том, что выбирается точка, в которой температура фиксируется так, чтобы градиенты концентраций и температуры практически обратились в нуль на «холодной» границе. Данное условие соответствует равенству нулю потока тепла в поверхность горелки.

2.4.2 Математическая постановка задачи PSR

Процессы, происходящие в реакторе идеального перемешивания, могут быть описаны при помощи уравнений сохранения энергии и компонентов. Поскольку внутри реактора происходит интенсивное смешивание реагентов, предполагается, что температура и состав смеси внутри реактора такой же, как и на выходе. При этом считается, что величина массового расхода смеси, проходящей через реактор, остается постоянной.

уравнение сохранения компонентов:

$$\dot{m}(X_j - X_j^*) - \dot{w}_j W_j V = 0 \quad 2.18$$

уравнение сохранения энергии:

$$\dot{m} \sum_{j=1}^J (X_j h_j - X_j^* h_j^*) + Q = 0 \quad 2.19$$

В уравнениях 2.18-2.19 X_j – массовая доля j -го компонента (система состоит из J компонентов), W_j -молекулярный вес j -го компонента, V -объем реактора, \dot{w}_j -скорость образования j -го компонента в химической реакции на единицу объема, h_j – удельная энтальпия образования j -го компонента, Q -теплопотери реактора, \dot{m} – скорость массового потока. Индекс (*) соответствует начальным условиям.

Время пребывания смеси внутри объема реактора (τ) рассчитывается по формуле:

$$\tau = \frac{\rho V}{\dot{m}} \quad 2.20$$

, где массовая плотность (ρ) определяется из уравнения состояния идеального газа:

$$\rho = \frac{P \bar{W}}{RT} \quad 2.21$$

В уравнениях 2.20-2.21 P -давление, T -температура, R -универсальная газовая постоянная, \bar{W} - средний молекулярный вес смеси.

Несмотря на то, что целью является получение решения системы стационарных уравнений, приведённых выше, компьютерные алгоритмы зачастую требуют частичного решения соответствующей нестационарной задачи. Поэтому уравнения сохранения компонентов

и энергии, в которых присутствует зависимость от времени, могут быть записаны следующим образом:

уравнение сохранения компонентов:

$$\frac{dX_j}{dt} = -\frac{1}{\tau}(X_j - X_j^*) + \frac{\dot{w}_j W_j}{\rho} \quad 2.22$$

уравнение сохранения энергии (в данном случае рассматривается через сохранение энтальпии):

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{1}{\tau} \sum_{j=1}^J (X_j h_j - X_j^* h_j^*) - \frac{Q}{\rho V} \quad 2.23$$

, где h -средняя энтальпия единицы массы реакционной смеси. Поскольку $h = \sum_{j=1}^J X_j h_j$, а $C_p = \sum_{j=1}^J (X_j C_{pj})$, уравнение сохранения энергии может быть записано в следующем виде:

$$\frac{dh}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + \sum_{j=1}^J h_j \frac{dX_j}{dt} \quad 2.24$$

Комбинируя уравнения 2.22-2.24, можно получить следующее нестационарное уравнение для энергии:

$$C_p \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau} \sum_{j=1}^J X_j^* (h_j^* - h_j) - \sum_{j=1}^J \frac{h_j \dot{w}_j W_j}{\rho} - \frac{Q}{\rho V} \quad 2.25$$

, где C_p - средняя теплоемкость единицы массы реакционной смеси.

2.4.3 Описание химико-кинетических механизмов

Для проведения численного моделирования также используются детальные химико-кинетические механизмы. В программу CHEMKIN эти механизмы загружаются в виде трех файлов с текстом.

Первый файл представляет собой список химических соединений, а также набор элементарных химических реакций с их участием. Константа скорости j -й реакции записываются в текстовый файл в модифицированной аррениусовской форме:

$$K_j = A_j T^{b_j} e^{-\frac{E_j}{RT}} \quad 2.26$$

, где A_j – предэкспоненциальный множитель, b_j – показатель степени температурного множителя, E_j – энергия активации. Таким образом, для каждой реакции приводят соответствующие значения A_j , b_j и E_j . Также для некоторых реакций K_j зависит не только от температуры, но и от давления. Для описания этой зависимости задаются дополнительные величины. При этом

скорость обратной реакции может быть либо задана явно, либо же рассчитывается исходя из константы равновесия и соответствующих термодинамических данных.

Во втором файле содержатся термодинамические данные для всех веществ, присутствующих в механизме. Этот файл содержит набор коэффициентов $a_{p,1}^0$ - $a_{p,7}^0$, используя которые можно рассчитать такие термодинамические характеристики веществ, как теплоемкость (C_p^0), энтальпия (H_p^0) и энтропия (S_p^0).

$$\frac{C_p^0}{R} = a_{p,1}^0 + a_{p,2}^0 T + a_{p,3}^0 T^2 + a_{p,4}^0 T^3 + a_{p,5}^0 T^4 \quad 2.27$$

$$H_T^0 = a_{p,6}^0 R + \int_{T=298}^T C_p^0 dT \quad 2.28$$

$$S_T^0 = a_{p,7}^0 R + \int_{T=298}^T \frac{C_p^0}{T} dT \quad 2.29$$

Также нужно отметить, что с целью повышения точности аппроксимации величин полиномом значения коэффициентов $a_{p,1}^0$ - $a_{p,7}^0$ приводятся для высоких и низких температур.

Третий же файл представляет собой набор величин, характеризующих физические свойства веществ, входящих в механизм. Эти величины включают в себя коэффициенты в выражении для потенциала Леннарда-Джонса (σ - столкновительный диаметр и ε - глубина потенциальной ямы), а также величину дипольного момента, поляризуемости и величину параметра вращательной релаксации. Так, параметр σ необходим для расчета коэффициента диффузии.

2.4.4 Методы анализа химико-кинетических механизмов

Поскольку детальные механизмы, используемые для численного моделирования, могут состоять из сотен соединений и тысяч реакций с их участием, анализ механизмов является достаточно сложной задачей. Методы численного анализа позволяют установить связь параметров системы и конкретными путями реакций. В частности, широко применяются анализ коэффициентов чувствительности и анализ путей образования.

Анализ коэффициентов чувствительности используется для количественной оценки зависимости решения, получаемого в результате моделирования, от параметров механизма. Процедура анализа заключается в расчете частных производных интересующего параметра L (мольная доля определенного вещества, ламинарная скорость горения и т.д.) по константам скоростей реакций K_j . В случае, когда частная производная $\partial L/\partial K_j$ равна ~ 0 , изменение K_j практически не влияет на величину, получаемую в расчете. Соответственно, для того чтобы

рассчитать параметр L нет необходимости в высокой точности определения K_j . Для тех реакций, чувствительность к константам скоростей которых оказывается не равной 0, необходимо более точное задание параметром K_j . При этом, чем больше значение $\partial L/\partial K_j$, тем более точно необходимо задать K_j .

Анализ путей образования используется для расчета вклада той или иной реакции в суммарную скорость образования или расходования какого-либо вещества. Анализ в одной точке (обычно это точка, соответствующая максимальной скорости расходования топлива) состоит в расчете вклада всех реакций в образование/расходование вещества при определенных температуре, составе и давлении, что соответствует конкретной точке в пространстве.

2.4.5 Детальные химико-кинетические механизмы для моделирования окисления и горения смесей NH_3/H_2

Для численного моделирования окисления смесей аммиака с водородом и кислородом в изотермическом реакторе струйного перемешивания, а также скорости и структуры пламен этих смесей, были использованы восемь современных детальных химико-кинетических механизмов, опубликованных в литературе. Информация об этих механизмах содержится в таблице 3.

Таблица 3. Механизмы, использованные для численного моделирования.

Модель №	Количество соединений	Количество реакций	Год публикации	Ссылка
Модель 1	151	1397	2018	[38]
Модель 2	59	356	2018	[2]
Модель 3	127	1207	2010	[53]
Модель 4	38	263	2021	[60]
Модель 5	40	257	2021	[39]
Модель 6	31	203	2021	[47]
Модель 7	125	1099	2021	[46]
Модель 8	36	298	2021	[52]

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Окисление смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания

3.1.1 Экспериментальные и численные профили мольных долей соединений, образующихся при окислении смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания

На рисунке 11 представлены профили мольных долей реагентов (NH_3 и O_2) и основных продуктов окисления аммиака (N_2 , H_2O) в зависимости от температуры в смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=1.0$), а также данные моделирования, полученные при помощи 8-ми механизмов. Поскольку концентрация H_2 оказывается ниже предела детектирования масс-спектрометра, для данного соединения приведены только расчетные профили. На рисунке 11 также приведены термодинамически равновесные концентрации веществ при температуре 1300 К (серые ромбы).

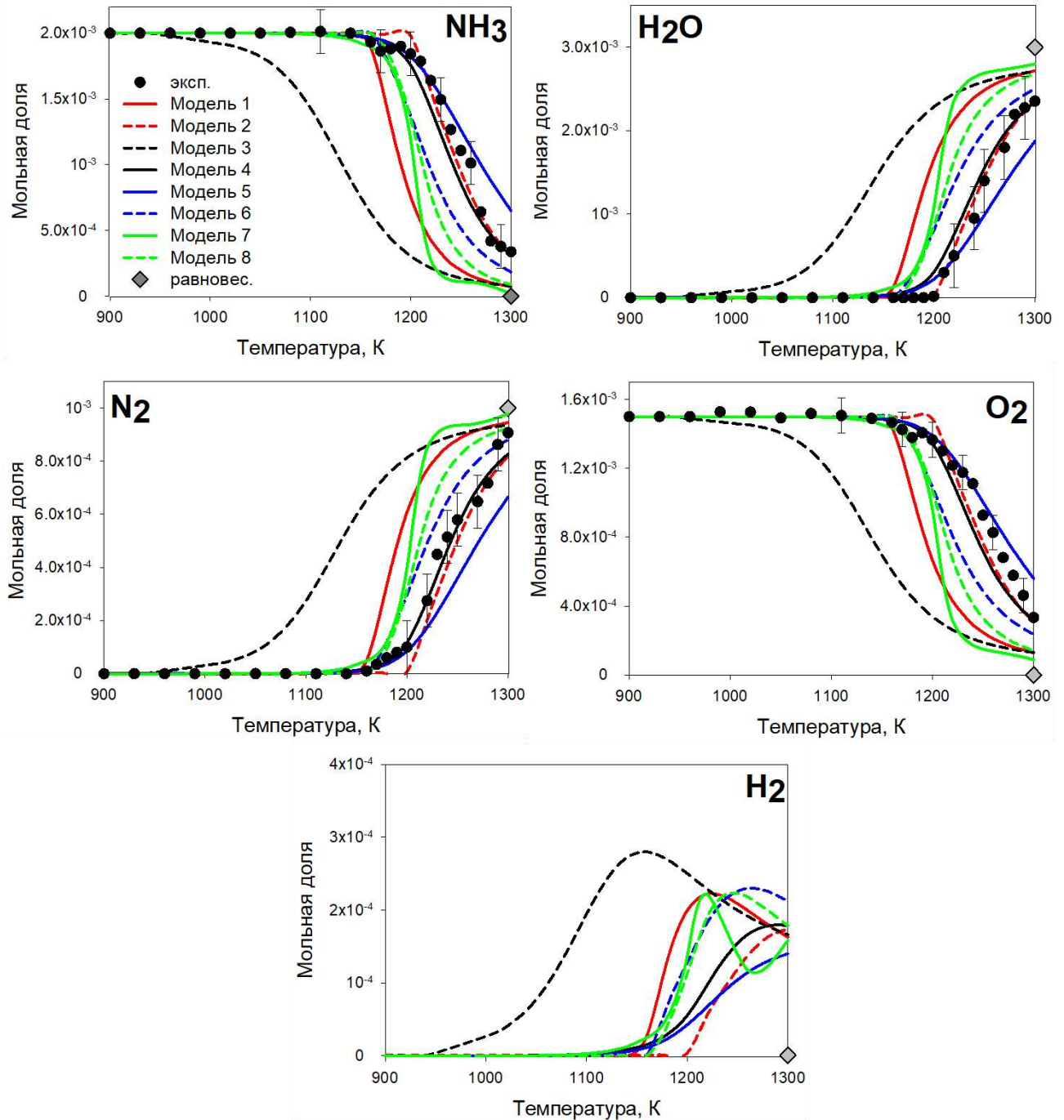


Рисунок 11. Профили мольных долей реагентов и основных продуктов окисления стехиометрической смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания ($p = 1$ атм, $T = 900\text{-}1300\text{K}$, $\tau=1\text{c}$, $\text{NH}_3 = 2000$ ppm).

Чтобы проводить тестирование механизмов необходимо удостовериться в надежности экспериментальных данных, полученных в работе. С этой целью они были сопоставлены с результатами по окислению смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ в реакторе струйного перемешивания, представленными в работе [60]. В работе [60] при помощи ИК-Фурье спектрометра была измерена концентрация таких веществ, как NH_3 , H_2O , NO и N_2O в зависимости от температуры реактора. Поскольку в данной работе измерение концентрации NO и N_2O не проводилось, можно

сопоставить данные, полученные для NH_3 и H_2O . На рисунке 12 приведено сопоставление этих данных.

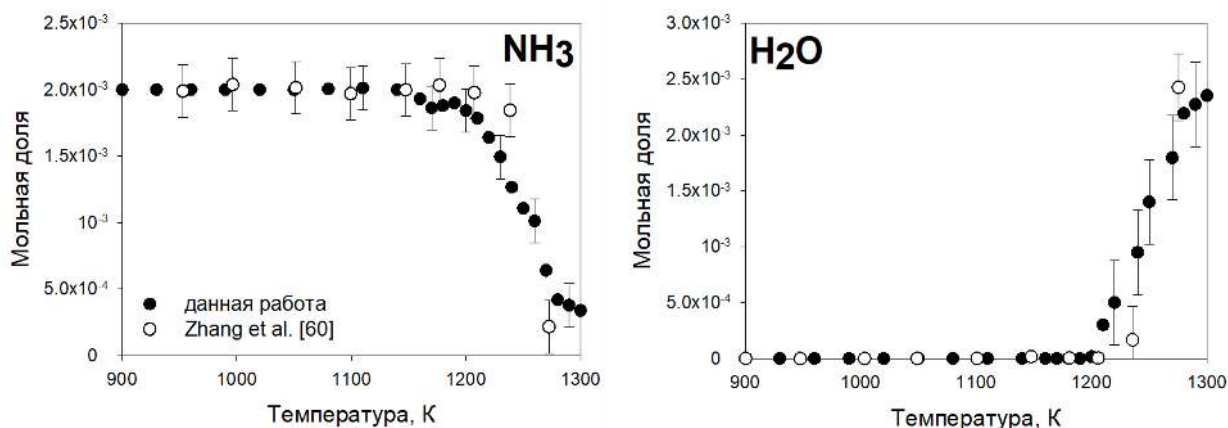


Рисунок 12. Профили мольных долей NH_3 и H_2O при окислении стехиометрической смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания ($p = 1$ атм, $\tau=1$ с, $\text{NH}_3 = 2000$ ppm).

Как можно видеть из рисунка 12, результаты, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с экспериментальными данными из работы [60], что свидетельствует о корректности проведения экспериментов и возможности их использования для дальнейшего тестирования моделей.

Из рисунка 11 видно, что процесс интенсивного окисления аммиака начинается при температуре ≈ 1200 К. Наилучшее согласие экспериментальных и численных данных наблюдается для Модели 4, при этом согласно Моделям 1, 6, 7 и 8 аммиак начинает окисляться при температуре чуть ниже 1200 К, а по Модели 3 эта температура оказывается ниже 1100 К. Профили концентрации веществ, полученные при помощи Модели 2 оказываются достаточно близкими к рассчитанным с использованием Модели 4. При этом в случае Модели 5 завершение процесса окисления аммиака наступает при более высокой температуре по сравнению с экспериментом. Такая тенденция согласия экспериментальных и численных данных наблюдается для всех измеренных для данной системы соединений. Что же касается профиля концентрации H_2 , то для него использованные Модели также предсказывают разное поведение. Так, согласно Моделям 1, 3, 4, 6 и 8 в диапазоне температур от 900 до 1300 К концентрация водорода имеет максимум, а затем происходит его расходование. Модели 2, 4 и 5 предсказывают практически монотонное увеличение концентрации водорода. Согласно же Модели 7 профиль мольной доли водорода достигает своего максимума, далее наблюдается его расходование, а затем монотонное увеличение. Однако учитывая, что Модель 7 не обеспечивает хорошего согласия экспериментальных и численных данных для профилей концентрации, приведенных на рисунке

11, можно предположить, что и зависимость концентрации водорода от температуры оказывается неверной.

На рисунке 13 представлены профили мольных долей реагентов (NH_3 , H_2 и O_2) и основных продуктов окисления (N_2 , H_2O) в зависимости от температуры в смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=1.0$). Численное моделирование проводилось с использованием тех же механизмов, что и в случае чистого аммиака. Концентрации измеренных соединений в условиях термодинамического равновесия при 1300 К также представлены на этом рисунке.

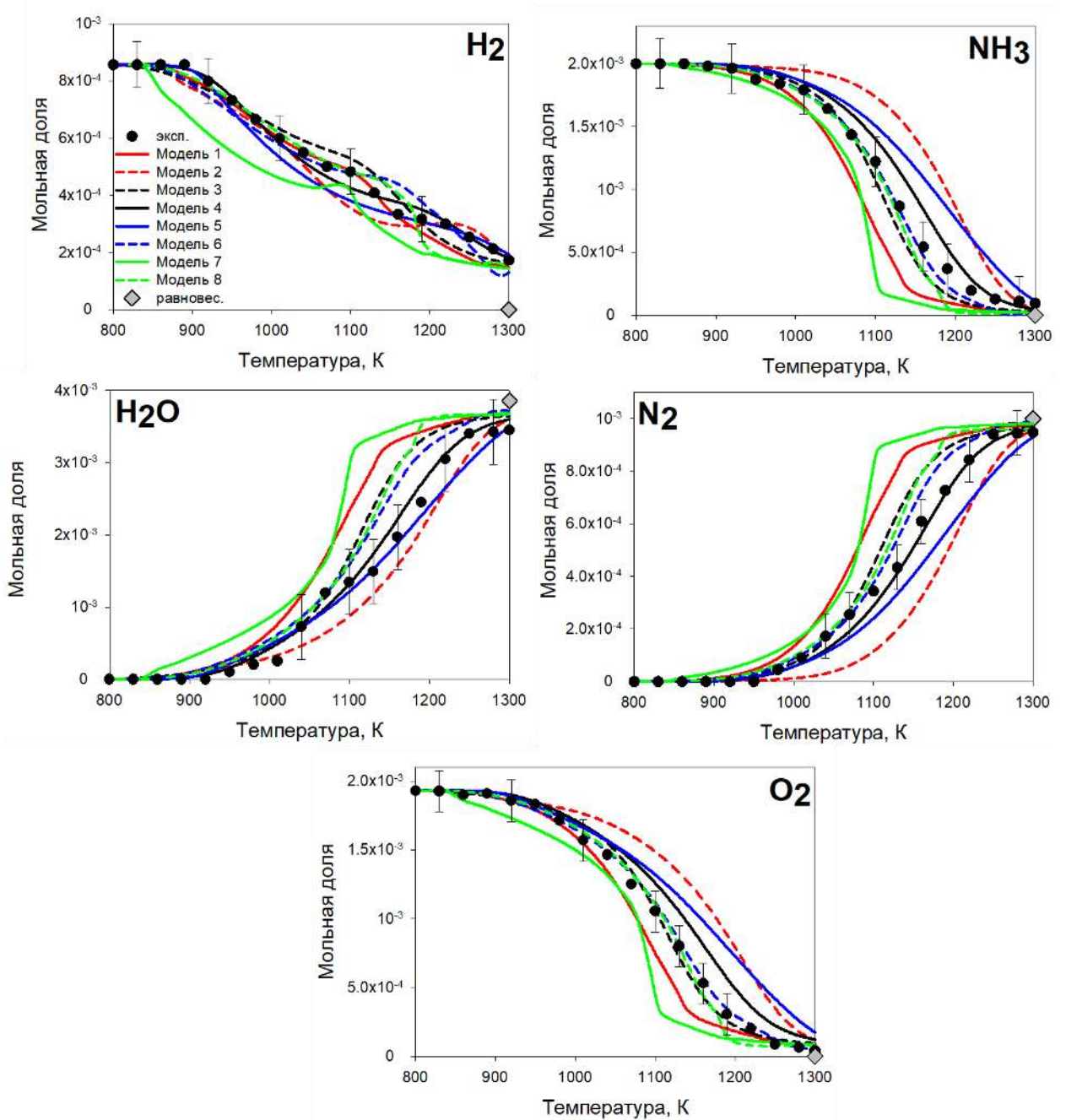


Рисунок 13. Профили мольных долей реагентов и основных продуктов окисления стехиометрической смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в реакторе ($p = 1$ атм, $T = 800\text{-}1300\text{K}$, $\tau=1\text{c}$, $\text{NH}_3 = 2000$ ppm, $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 7/3$ по объему).

Для данной системы было также проведено сопоставление экспериментальных данных, полученных в настоящей работе и в работе [60]. Результаты представлены на рисунке 14.

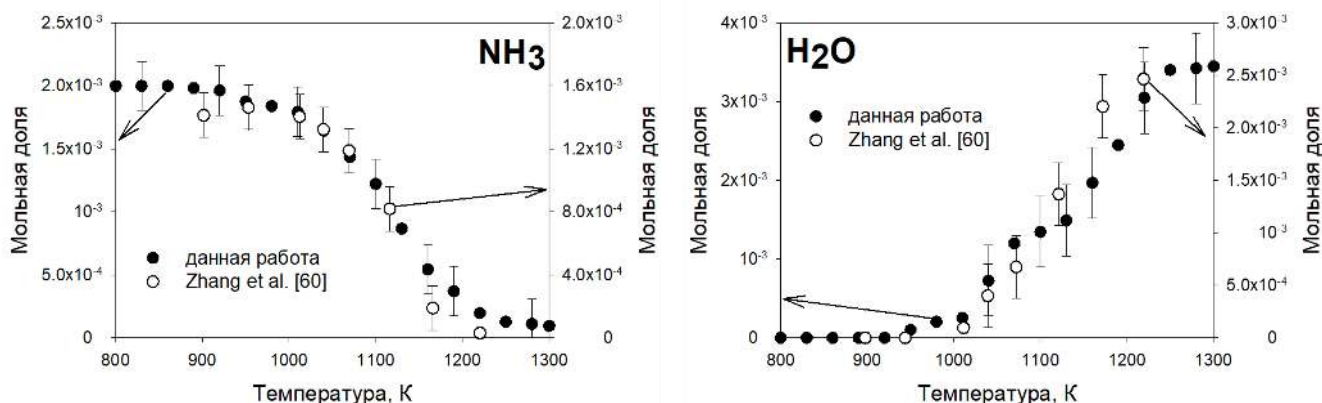


Рисунок 14. Профили мольных долей NH_3 и H_2O при окислении стехиометрической смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания ($p = 1$ атм, $\tau=1$ с, доля водорода-30%).

Рисунок 14 также показывает хорошее согласие экспериментальных данных, полученных в настоящей работе с данными, приведенными в работе [60], что также свидетельствует о корректности проведения экспериментов и возможности их использования для дальнейшего тестирования моделей.

Из рисунка 13 видно, что Модель 1 и Модель 7 предсказывают более быстрое окисление аммиака, чем это наблюдается в эксперименте, а согласно Моделям 2 и 5 максимальная скорость окисления аммиака смещается в сторону более высоких температур. Остальные же Модели дают достаточно близкие результаты для профилей концентраций соединений. Что касается профиля концентрации водорода, то наибольшие расхождения между экспериментальными и численными данными наблюдаются для Модели 7. Согласно результатам, полученным в эксперименте, профиль H_2 имеет небольшой излом. Данная тенденция корректно воспроизводится всеми Моделями, за исключением Модели 7. Как можно видеть, в диапазоне температур от 850 до 1100 К Модель 7 предсказывает более быстрое расходование водорода по сравнению с экспериментом.

Сравнение данных, полученных для смеси аммиак/водород и для чистого аммиака показывает, что в присутствии водорода процесс окисления аммиака начинается при более низкой температуре. Более того, в смеси аммиак/водород концентрации продуктов окисления при максимальной температуре реактора (1300 К) оказываются гораздо ближе к термодинамически равновесным значениям, чем в случае чистого аммиака.

На рисунке 15 представлены профили мольных долей реагентов (NH_3 , H_2 и O_2) и основных продуктов окисления (N_2 , H_2O) в зависимости от температуры для бедной смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

На данном рисунке также приведены численные значения мольных долей, соответствующие равновесному составу при 1300 К.

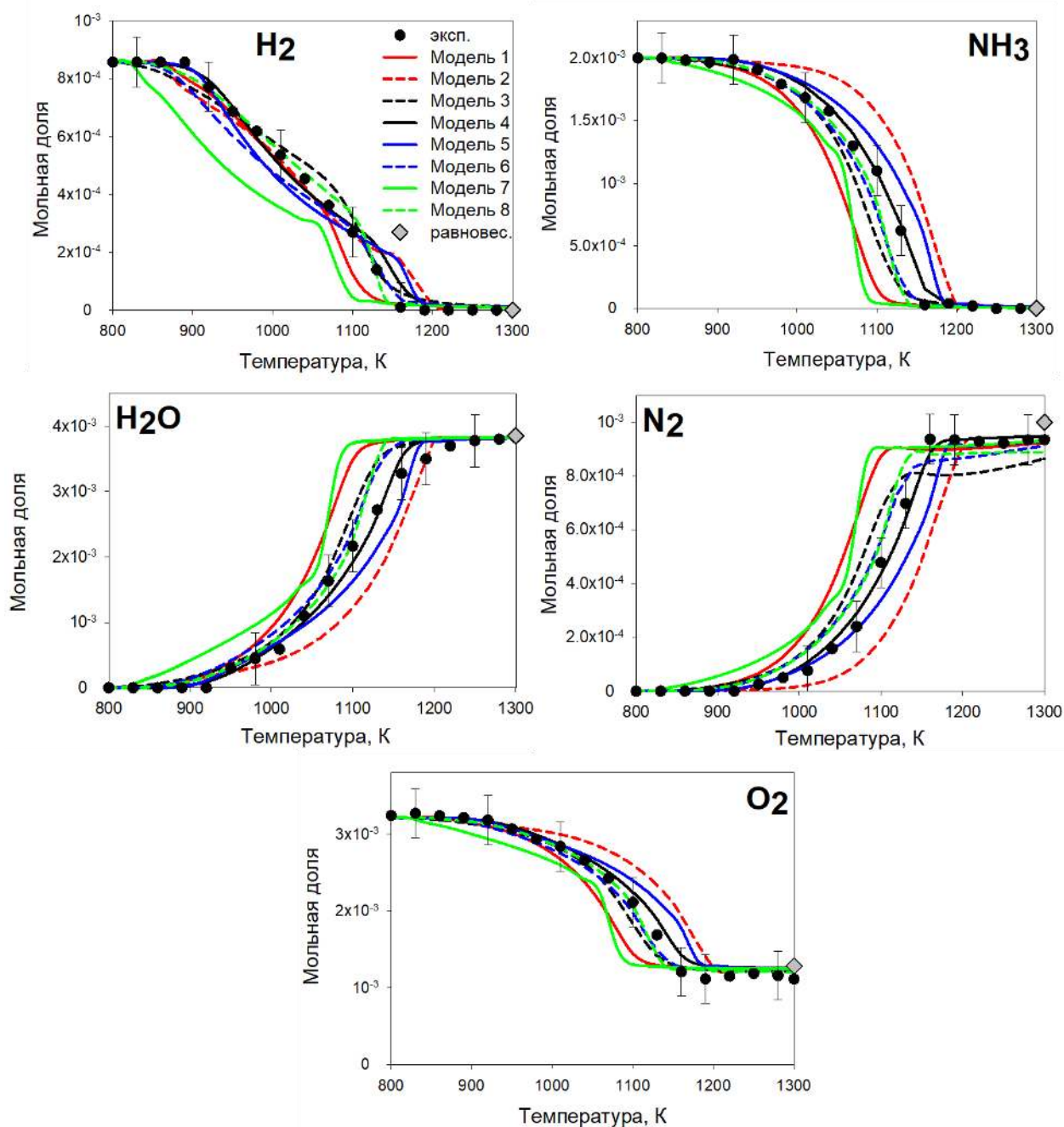


Рисунок 15. Профили мольных долей реагентов и основных продуктов окисления бедной ($\phi=0.6$) смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в реакторе ($p = 1$ атм, $T = 800\text{-}1300\text{K}$, $\tau=1\text{c}$, $\text{NH}_3 = 2000$ ppm, $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 7/3$ по объему).

Из рисунка 15 видно, что в случае бедной смеси Модель 4 обеспечивает наилучшее согласие экспериментальных и численных данных. Модели 3, 6, 8 предсказывают несколько более быстрое, по сравнению с экспериментом, окисление аммиака. Согласно Моделям 1 и 7 профиль мольной доли NH_3 оказывается также смещенным в область более низких температур. При этом Модели 2 и 5 предсказывают более медленное окисление аммиака. Данная тенденция также наблюдается для профилей мольных долей H_2O , N_2 и O_2 . В случае H_2 все использованные

Модели, за исключением Модели 7, согласуются с экспериментом в пределах точности измерений. Модель 7 предсказывает более быстрое окисление водорода.

На рисунке 16 представлены профили мольных долей реагентов (NH_3 , H_2 и O_2) и основных продуктов окисления (N_2 , H_2O) в зависимости от температуры для богатой смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. На этом рисунке также приведены численные значения мольных долей, соответствующие равновесному составу при 1300 К.

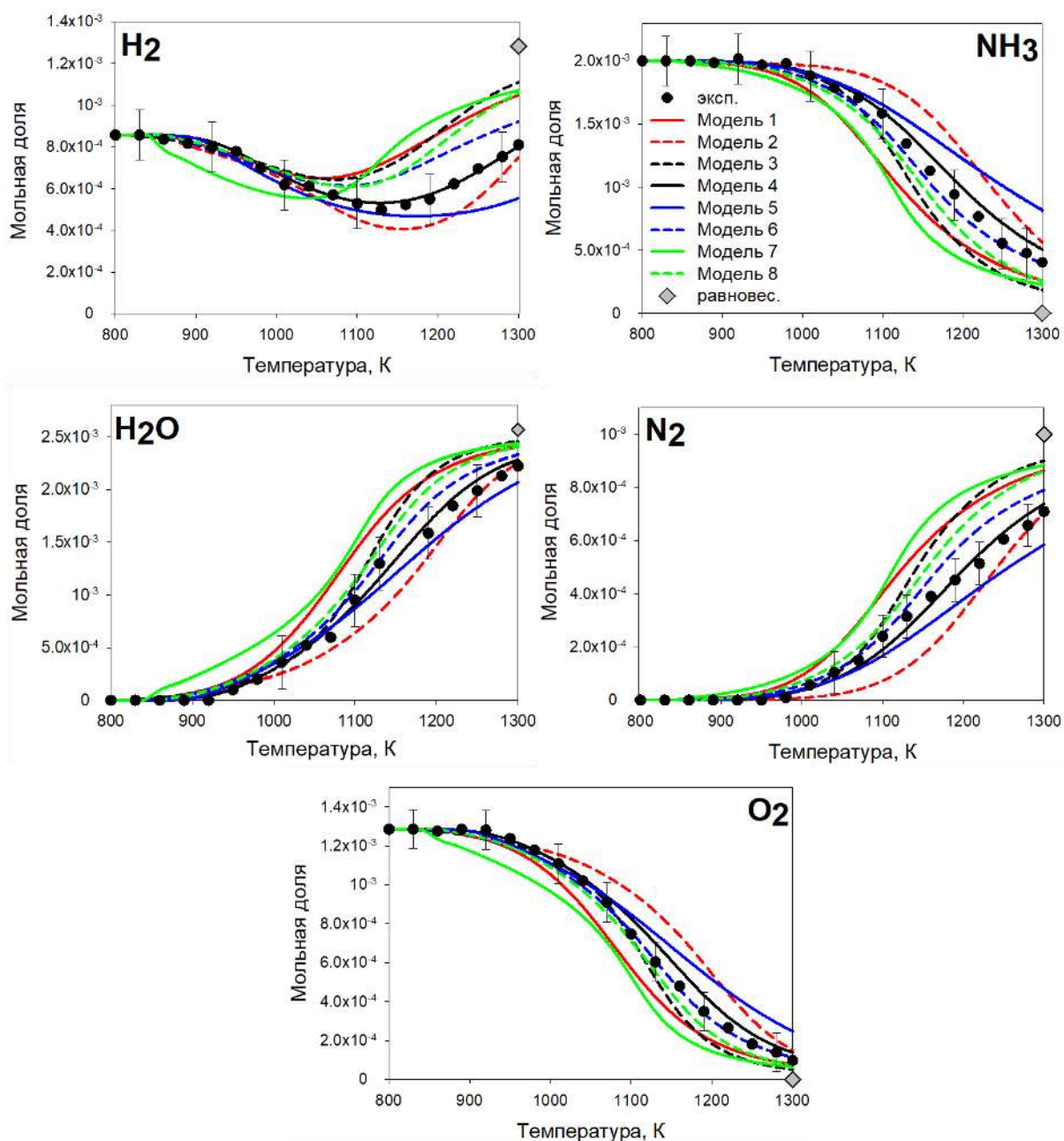


Рисунок 16. Профили мольных долей реагентов и основных продуктов окисления богатой ($\phi=1.5$) смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в реакторе ($p = 1$ атм, $T = 800\text{-}1300\text{K}$, $\tau=1\text{c}$, $\text{NH}_3 = 2000$ ppm, $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 7/3$ по объему).

Для условий, соответствующих богатой смеси, Модели 4, 6 и 8 обеспечивают согласие экспериментальных и расчетных результатов в пределах ошибки измерения. Согласно Моделям

1, 3 и 7 скорость окисления аммиака оказывает выше, поэтому завершение процесса окисления аммиака наступает раньше, чем в эксперименте. Модели 2 и 5, напротив, предсказывают более медленное окисление аммиака. Это видно из профилей концентрации NH_3 , O_2 , а также H_2O и N_2 . Что касается профиля мольной доли водорода, то в богатых условиях при температурах 1100-1200 К концентрация водорода достигает минимума, а затем наблюдается ее увеличение. Качественно данная тенденция воспроизводится всеми Моделями, однако только Модели 2 и 4 обеспечивают количественное согласие на всем диапазоне температур.

Согласно данным, приведенным на рисунках 14-16, увеличение ϕ приводит к некоторому повышению температуры начала и окончания окисления аммиака в смесях с добавкой водорода. Более того, при переходе от богатых к стехиометрическим, а затем к бедным условиям, концентрация продуктов окисления при максимальной температуре реактора (1300 К) становится ближе к термодинамически равновесным значениям. Эта тенденция имеет место как в случае экспериментальных, так и в случае модельных результатов. Поскольку время пребывания постоянно во всех экспериментах, можно заключить, что процесс окисления аммиака в бедных условиях протекает несколько быстрее, чем в богатых.

3.1.2 Численный анализ влияния добавки водорода и величины коэффициента избытка топлива на процесс окисления аммиака

3.1.2.1 Влияние добавки водорода

Как было отмечено ранее, в присутствии водорода аммиак начинает окисляться при более низкой температуре. Для объяснения этого явления были проанализированы скорости основных реакций с участием аммиака в стехиометрических смесях $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. Поскольку Модель 4 продемонстрировала наилучшее согласие с экспериментальными данными, именно она была использована для дальнейшего анализа.

На рисунке 17 представлены профили скоростей реакций, которые вносят основной вклад в процессы расходования и образования аммиака в стехиометрических смесях $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. По Модели 4 основными каналами являются реакции с участием радикалов OH , O и H : $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$ и $\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$, при этом, как можно видеть из рисунка 17, наибольший вклад вносит реакция аммиака с радикалом OH . Поскольку вклад других реакций с участием аммиака в процессы его расходования и образования незначителен, профили их скоростей не приведены. В случае смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi=1.0$) основным каналом расходования аммиака, как и в случае с чистым аммиаком, является реакция с участием OH - $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Однако скорость этой реакции начинает увеличиваться при температуре 950

К, тогда как для смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ заметное увеличение скорости реакции $\text{NH}_3+\text{OH}=\text{NH}_2+\text{H}_2\text{O}$ наблюдается только при температуре выше 1150 К.

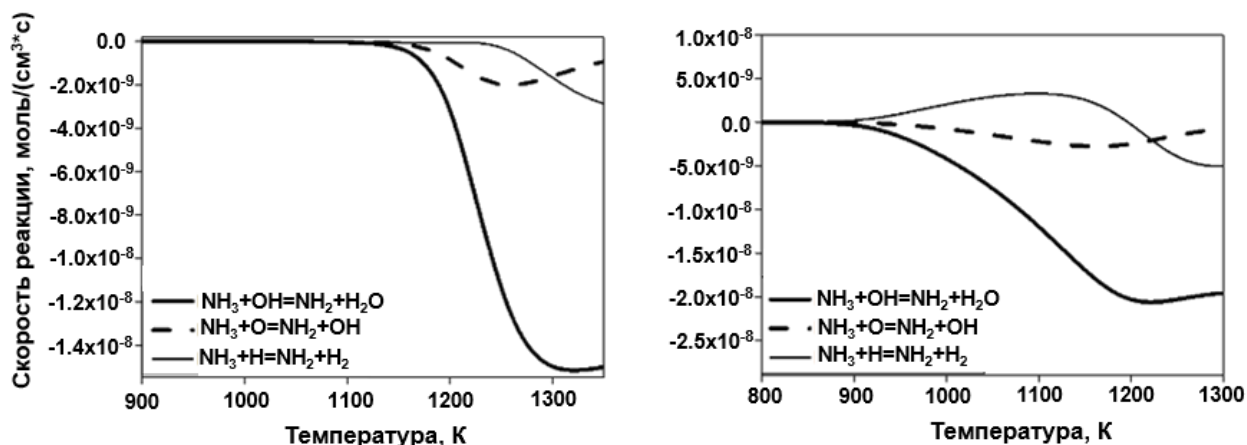


Рисунок 17. Профили скоростей реакций, вносящих основной вклад в расходование/образование аммиака: слева – в смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=1.0$); справа – в смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=1.0$).

Также были проанализированы реакции, дающие основной вклад в образование OH -радикалов. В Модели 4 радикалы OH в основном образуются в реакциях $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ и $\text{OH}+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}$ (в обратной реакции) (рисунок 18).

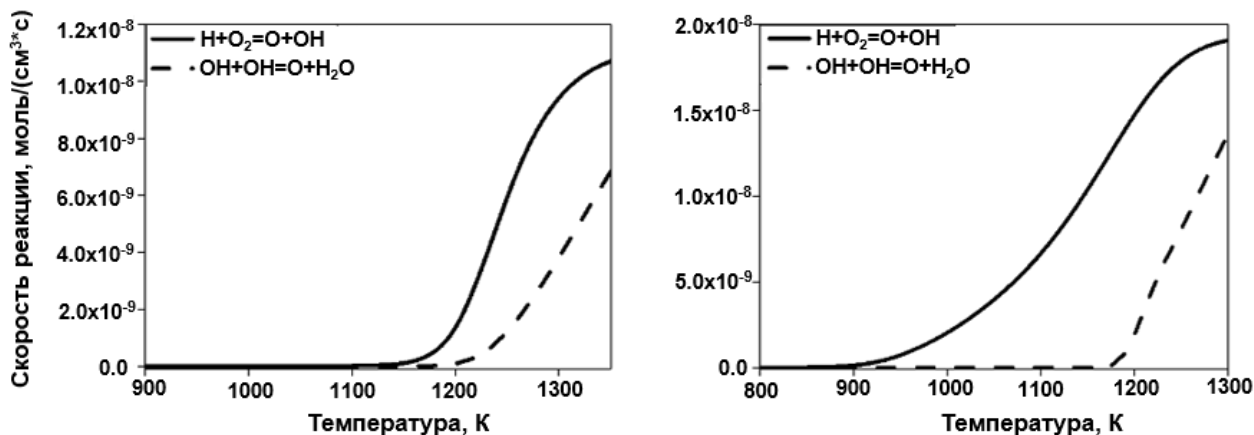


Рисунок 18. Профили скоростей реакций, вносящих основной вклад в образование радикалов OH : слева – в смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=1.0$); справа – в смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=1.0$).

В случае окисления чистого аммиака радикалы OH начинают образовываться при температуре ~ 1150 К, а добавляемый водород приводит к понижению этой температуры примерно на 250 К. На рисунке 19 показаны профили концентрации радикалов H , O и OH в смесях $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, полученные с помощью Модели 4.

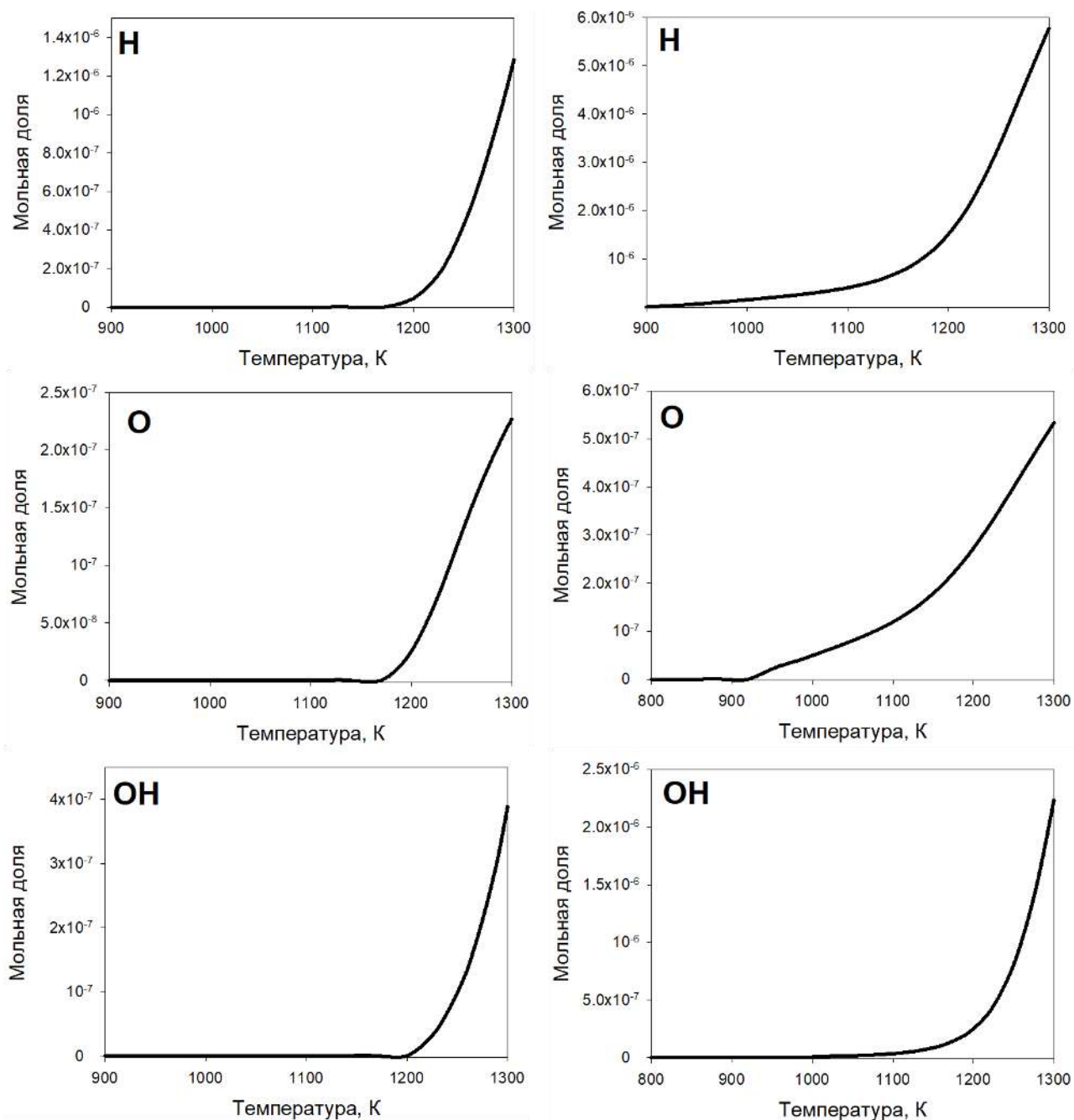


Рисунок 19. Профили мольных долей радикалов Н, О и ОН, полученные с использованием Модели 4: слева – в смеси NH₃/O₂/Ar ($\phi=1.0$); справа – в смеси NH₃/H₂/O₂/Ar ($\phi=1.0$).

Как можно видеть, в присутствии водорода в топливной смеси радикалы Н начинают образовываться при более низкой температуре (около 950 К), а в случае чистого аммиака эта температура составляет около 1180 К. Кроме того, в присутствии водорода абсолютная концентрация Н-радикалов также оказывается выше. Например, при 1250 К концентрация Н в смеси с водородом примерно в пять раз выше, чем в смеси без добавки водорода. Причина состоит в том, что водород, добавляемый к аммиаку, приводит к генерации в зоне реакций большого количества Н-радикалов. Концентрация радикалов О и ОН в смеси с добавкой Н₂ также оказывается выше, чем в случае чистого аммиака. Это связано с быстрым взаимопревращением радикалов Н, О и ОН, которое происходит в реакциях разветвления и продолжения цепи.

Следовательно, в смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ профили OH и O в зависимости от температуры имеют качественно ту же тенденцию, что и профиль радикала H .

3.1.2.2 Влияние коэффициента избытка топлива в смесях $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$

На рисунке 20 показаны профили мольных долей радикалов OH , O и H (слева) и скорости образования OH , O и H (справа), полученные с использованием Модели 4 для стехиометрической, бедной и богатой смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. Как видно, концентрация и скорость образования радикалов OH оказывается выше в бедных условиях и уменьшается с увеличением коэффициента избытка топлива. То же самое наблюдается и для O -радикалов. Наибольшая концентрация H -радикалов наблюдается при $\phi=1.0$, в богатой же смеси она оказывается примерно в 2 раза ниже, а в бедной - примерно в 6 раз ниже.

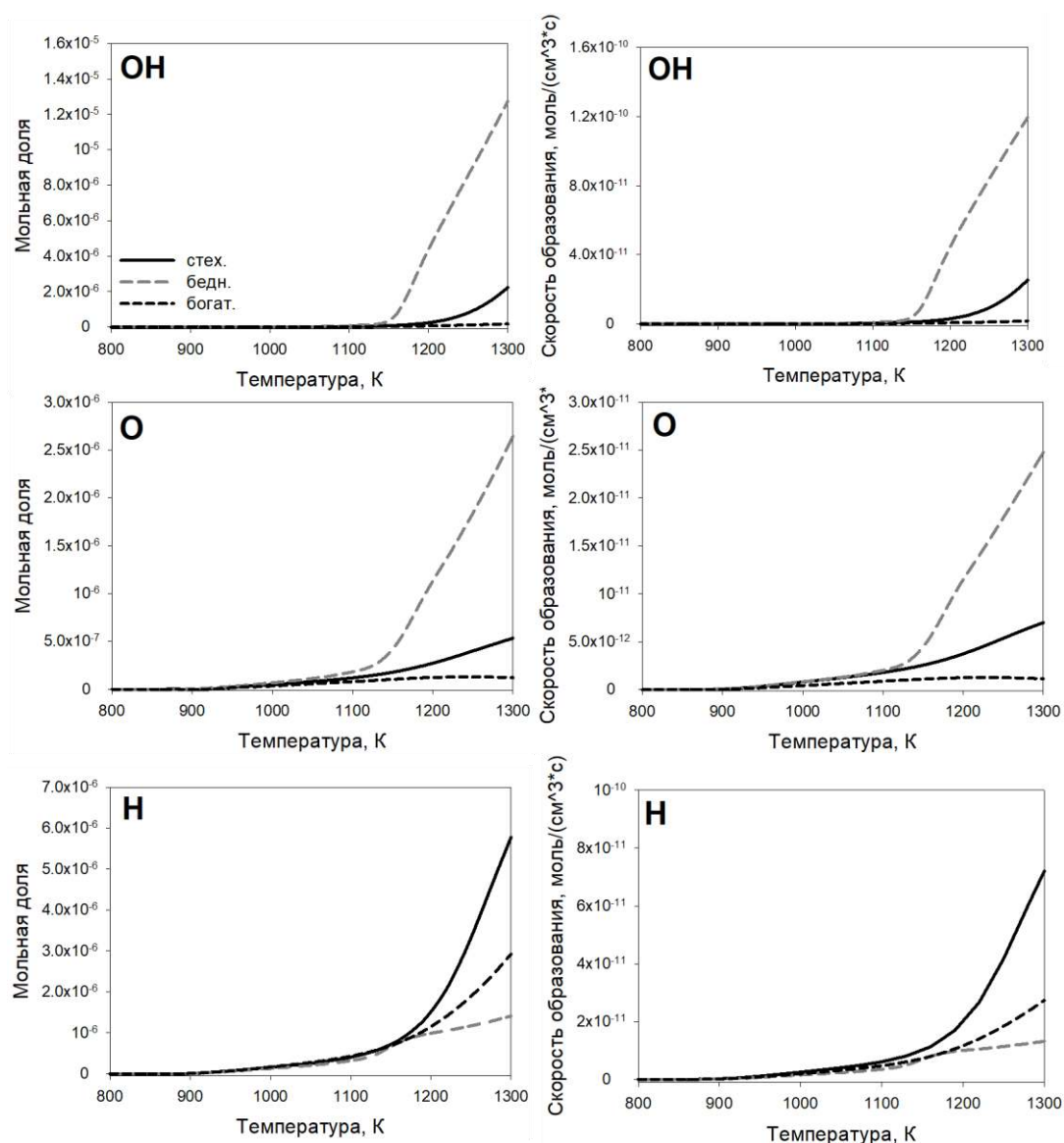


Рисунок 20. Профили мольных долей радикалов OH , O и H (слева) и профили скорости образования OH , O и H (справа), полученные с использованием Модели 4 для стехиометрической, бедной и богатой смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

Профили мольных долей радикалов Н, О и ОН, а также скорость их образования указывают на то, что изменение ϕ не приводит к заметному сдвигу температуры начала образования этих радикалов (рисунок 20). Радикал ОН начинает образовываться несколько раньше в бедных условиях, чем в стехиометрических и богатых. То же самое наблюдается и для радикала О. Это связано с тем, что в бедных условиях доступно больше кислорода для участия в реакциях окисления молекул топлива и его промежуточных продуктов превращения. Как можно видеть из рисунка 20, изменение ϕ практически не влияет на температуру, при которой начинается образование радикала Н.

На рисунке 21 показаны профили скоростей реакций $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$ и $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$, полученные с помощью Модели 4 для стехиометрической, бедной и богатой смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

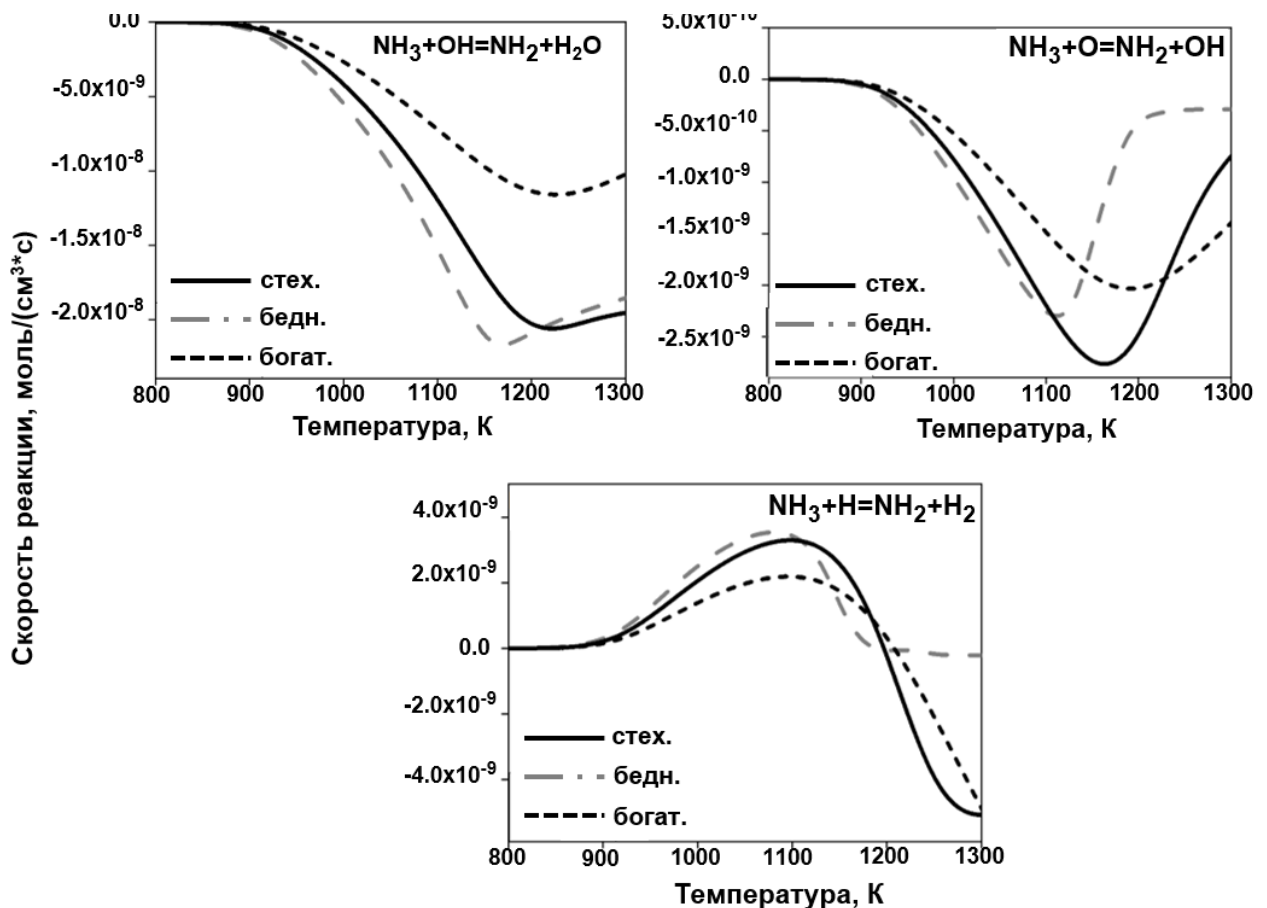


Рисунок 21. Профили скорости реакций $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$ и $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$, полученные с использованием Модели 4 для стехиометрической, бедной и богатой смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

На рисунке 21 видно, что скорость реакции $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$ имеет максимум при более низкой температуре в случае бедной смеси, и эта температура увеличивается при переходе к стехиометрической, а затем к богатой смесям. Что касается реакции $\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$, положение пика ее скорости незначительно меняется при изменении коэффициента избытка топлива. Это

согласуется с наблюдением, которое было сделано для образования радикалов Н и О на рисунке 21. Также следует отметить, что максимальные значения скорости реакций $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$ и $\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$ оказываются в $\sim 5-10$ раз ниже максимальной скорости реакции $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Как уже было упомянуто ранее, максимальная концентрация ОН и максимальная скорость образования ОН оказываются выше в бедной смеси по сравнению со стехиометрической и богатой (рисунок 20), и ОН-радикал начинает образовываться при более низких температурах. На рисунке 21 видно, что пик скорости реакции $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ наблюдается при более низкой температуре в случае бедной смеси, при этом данная температура увеличивается с увеличением коэффициента избытка топлива. Это коррелирует с тенденцией образования ОН при изменении значения ϕ (рисунок 20). Кроме того, вклад реакции $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в процесс расходования NH_3 уменьшается с увеличением коэффициента избытка топлива. Таким образом, для объяснения влияния соотношения топливо/окислитель на процесс окисления аммиака необходимо проанализировать поведение реакции $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, поскольку её вклад оказывается наиболее существенным. Для положения пика профиля скорости этой реакции не наблюдается значительного сдвига при переходе от бедных условий к богатым. Поэтому можно сделать вывод о том, что влияние ϕ оказывается менее выраженным, чем эффект добавки водорода.

3.1.3 Выводы по разделу

1) Разработан и протестирован изотермический реактор струйного перемешивания для изучения окисления смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в температурном диапазоне до 1300 К при 1 атм.

2) Экспериментально и численно изучено окисление смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания. Полученные результаты показали, что из 8-ми современных химико-кинетических моделей наилучшее согласие с полученными экспериментальными данными обеспечивает Модель 4.

3) В присутствии водорода окисление аммиака начинается при более низкой температуре. Так, чистый аммиак начинает окисляться при температуре ≈ 1200 К. В присутствии водорода в топливной смеси окисление аммиака начинается при ≈ 950 К. Разница составляет около 250 К. Этот эффект можно объяснить более высокой концентрацией Н, ОН и О-радикалов в основной реакционной зоне в присутствии водорода.

4) Изменение коэффициента избытка топлива в смесях с добавкой водорода приводит к незначительному изменению температуры начала и окончания окисления аммиака. Этот эффект в основном связан с изменением вклада реакции $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в общий процесс окисления NH_3 при изменении соотношения топливо/окислитель в смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

5) В стехиометрических условиях при температуре 1300 К водород расходуется не полностью, в то время как в богатых условиях концентрация водорода начинает увеличиваться при температуре выше 1150 К. Это связано с образованием водорода из молекулы аммиака и отсутствием доступных форм окислителей в необходимой концентрации. Этот факт подтверждает идею о том, что водород, необходимый для улучшения характеристик горения аммиака, может быть получен из аммиака в сопряженных химических процессах.

3.2 Ламинарная скорость горения пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$

3.2.1 Экспериментальные и численные данные по скорости распространения пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$

На рисунке 22 показана зависимость ламинарной скорости горения аммиачно-водородных пламен от величины коэффициента избытка топлива, $\text{N}_2/\text{O}_2=7/3$, $\text{NH}_3/\text{H}_2=7/3$, $T_0=368\text{K}$, $p=1\text{ атм}$. Максимальная скорость горения пламени достигается при $\phi \approx 1.0$. На этом рисунке также представлены результаты моделирования с использованием 8-ми механизмов.

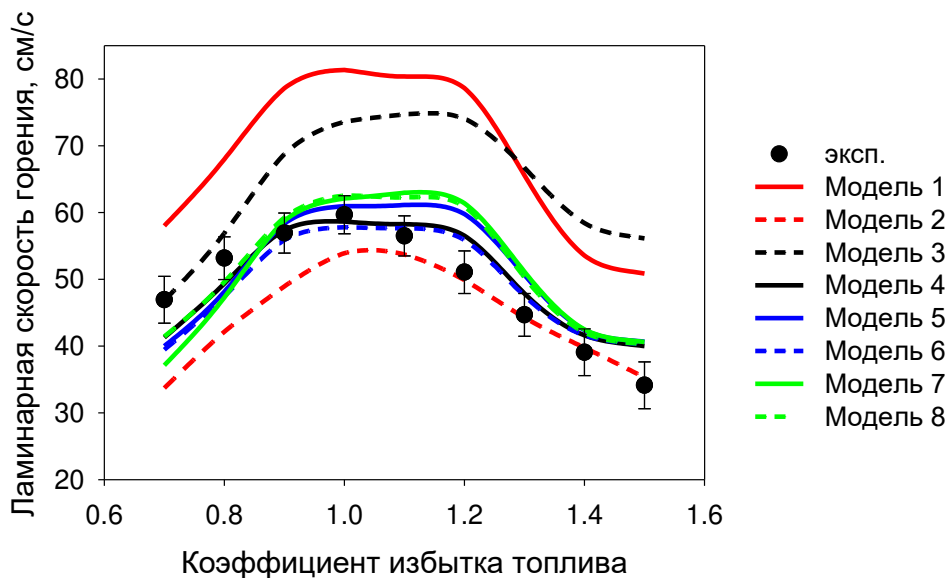


Рисунок 22. Ламинарная скорость горения пламен $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ в зависимости от ϕ . $\text{N}_2/\text{O}_2=7/3$, $\text{NH}_3/\text{H}_2=7/3$, $T_0=368\text{K}$, $p=1\text{ атм}$.

Модель 1 значительно завышает (в 1.5 раза) величину скорости горения изучаемых пламен на всем диапазоне значений коэффициента избытка топлива. Использование Модели 2 позволяет для богатых пламен получить согласие в пределах погрешности эксперимента, но в случае же бедных пламен модельные значения оказываются примерно в 1.2 – 1.4 раза ниже по сравнению с полученными в эксперименте. Модель 3 согласуется с экспериментальными значениями в бедных условиях; однако увеличение ϕ приводит к увеличению расхождения между экспериментальными и модельными значениями. Модели 5, 7 и 8 согласуются с экспериментом в бедных и стехиометрических условиях, однако для богатых пламен наблюдаются большие

расхождения. Модели 4 и 6 обеспечивают наилучшее согласие численных данных с экспериментальными практически на всем диапазоне значений коэффициента избытка топлива. Однако поскольку именно Модель 4 продемонстрировала наилучшую предсказательную способность в плане описания данных по окислению как чистого аммиака, так и его смесей с водородом, в следующем разделе будет приведен анализ коэффициентов чувствительности скорости распространения пламен к скоростям реакций, проведенный с помощью Модели 4.

3.2.2 Коэффициенты чувствительности скорости распространения пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ к константам скорости реакций

На рисунке 23 представлены коэффициенты чувствительности ламинарной скорости горения к константам скорости реакций с участием азотсодержащих соединений. Как уже говорилось выше, данный анализ проводился при помощи Модели 4.

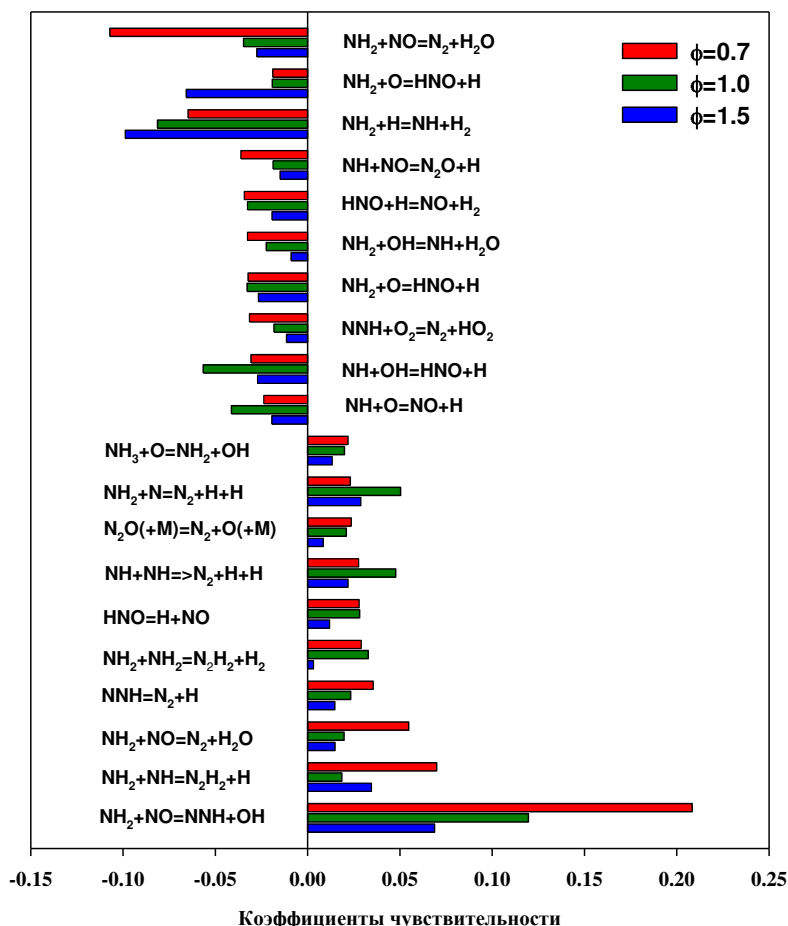


Рисунок 23. Коэффициенты чувствительности ламинарной скорости горения пламен $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ к константам скоростей реакций с участием азотсодержащих соединений.

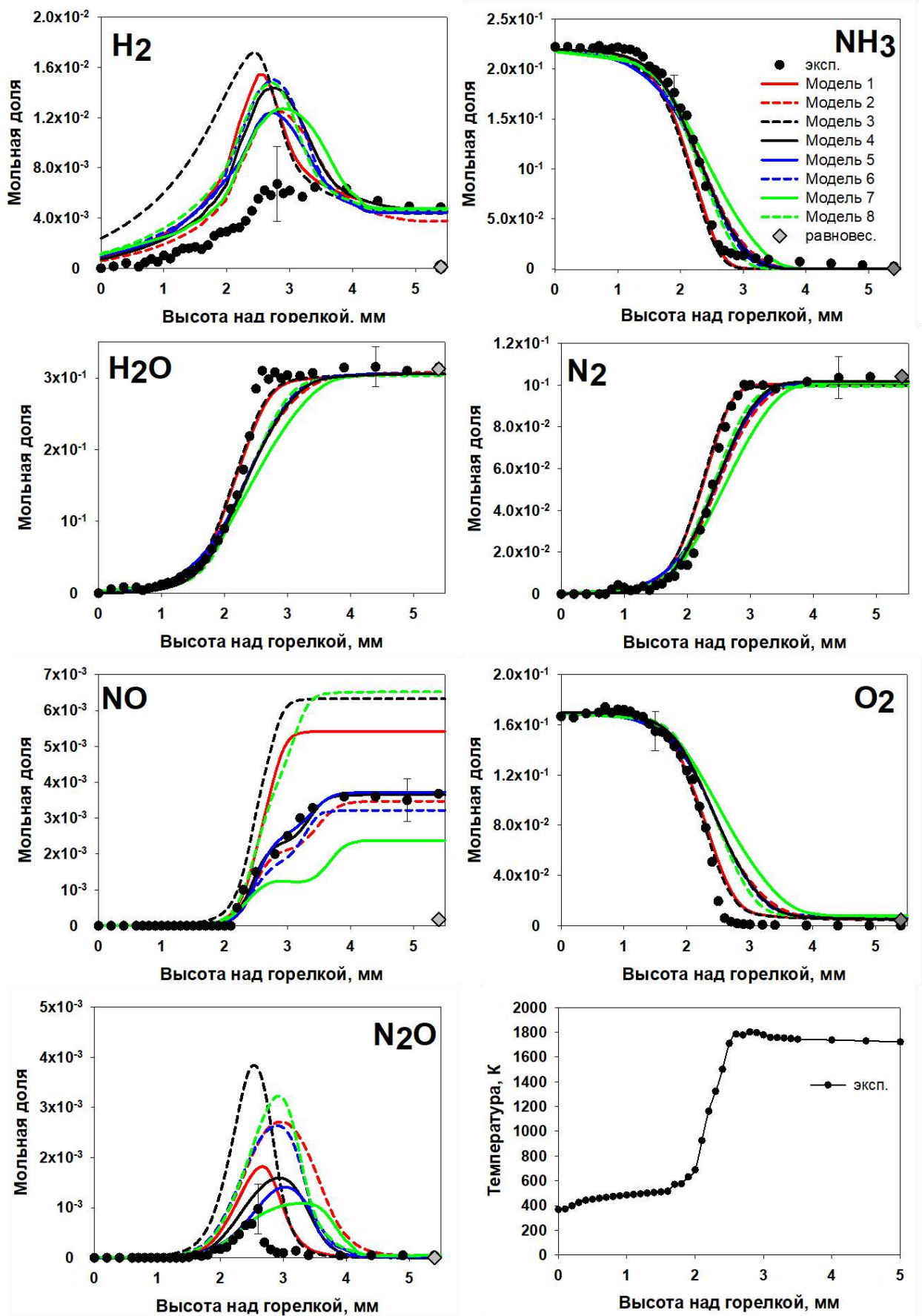
Как видно из рисунка 22, наибольшие расхождения между экспериментальными данными и Моделью 4 наблюдается для бедного ($\phi=0.7$) и богатого ($\phi=1.5$) пламен. Следовательно, чтобы улучшить согласие между экспериментальными и численными данными, необходимо найти реакции, для которых коэффициенты чувствительности оказываются выше для бедного и богатого пламен и ниже для около стехиометрических. Как можно видеть из рисунка 23

такowymi являются следующие реакции: $\text{NH}_2+\text{NO}=\text{NNH}+\text{OH}$, $\text{NH}_2+\text{NO}=\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_2+\text{O}=\text{HNO}+\text{H}$. Таким образом, для улучшения предсказательной способности Модели 4 в части более точного описания ламинарной скорости горения аммиачно-водородных пламен особое внимание следует уделить константам скоростей этих реакций.

3.3 Структура пламен смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при атмосферном давлении

3.3.1 Экспериментальные и численные профили мольных долей соединений, образующихся при горении пламени $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 1 атм

На рисунке 24 показана структура стехиометрического пламени $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$.

Рисунок 24. Структура пламени $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi=1.0$, $p=1$ атм).

Как можно видеть из рисунка 24, профили концентрации NH_3 , O_2 , N_2 и H_2O , измеренные экспериментально, и полученные с помощью численного моделирования, согласуются в пределах экспериментальной точности. На рисунке 24 также показаны рассчитанные термодинамически равновесные концентрации данных соединений (серые ромбы).

Профили концентрации реагентов и профиль температуры говорят о широкой зоне предварительного нагрева, около 1.5 мм. Подбор подходящих условий эксперимента, а именно линейной скорости несгоревшего газа на поверхности горелки и доли инертного газоразбавителя, осуществлялся путем варьирования этих параметров для обеспечения стабилизации пламени на горелке и, тем самым, для получения ширины зоны реакции и температуры в зоне конечных продуктов, подходящих для проведения масс-спектрометрических измерений. Подходящий диапазон этих параметров оказался достаточно узким, а их оптимальное сочетание привело к достаточно широкой зоне предварительного нагрева из-за низкой скорости распространения пламени смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$.

Что касается профиля концентрации H_2 , используемые механизмы обеспечивают хорошее совпадение в зоне конечных продуктов горения и корректно предсказывают положение пика концентрации водорода в зоне основных химических реакций. Хотя для моделирования используется один и тот же температурный профиль, использованные Модели дают несколько разные положения пика концентрации водорода относительно поверхности горелки. Кроме того, необходимо отметить, что все использованные Модели несколько завышают значение пиковой концентрации водорода.

В случае NO наблюдается сильный разброс значений концентрации в зоне конечных продуктов. Наилучшее согласие с экспериментальными данными обеспечивают Модели 2, 4, 5 и 6. При этом Модель 1 дает значение, которое оказывается в ~ 1.7 раза выше экспериментального, а Модели 3 и 8 завышают данное значение в ~ 2 раза. Модель 7, напротив, в ~ 1.4 раза занижает значение концентрации NO в конечной зоне. Также нужно отметить, что экспериментально измеренный профиль концентрации NO имеет перегиб на расстоянии ~ 3 мм от поверхности горелки. Модели 2, 4, 5, 6 и 7 воспроизводят данную тенденцию, в то время как согласно Моделям 1, 3 и 8 перегиб на профиле NO отсутствует.

Для профиля концентрации N_2O при корректном описании его формы имеет место большой разброс максимальных значений. Модели 4, 5 и 7 обеспечивают наилучшее согласие с экспериментально измеренным профилем концентрации N_2O .

Из приведенных на рисунке 24 данных видно, что водород является продуктом окисления аммиака и, кроме того, присутствует в зоне конечных продуктов. Таким образом, водород,

необходимый для улучшения характеристик горения аммиачных пламен, может быть получен из самого аммиака благодаря одновременному протеканию сопряженных химических реакций превращения H_2 и NH_3 непосредственно в пламени.

На рисунке 25 представлена упрощенная схема образования водорода из аммиака в исследованном пламени (Модель 4).

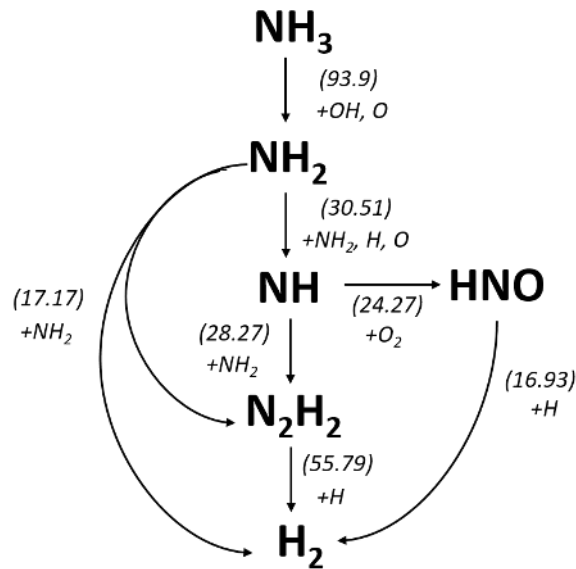


Рисунок 25. Схема образования водорода из аммиака в пламени $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ (Модель 4).

Согласно этой схеме, существует три основных пути образования водорода: 1) образование из двух радикалов NH_2 в реакции $\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$; 2) из молекулы N_2H_2 в реакции $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} = \text{NNH} + \text{H}_2$; 3) и из частицы HNO в реакции $\text{HNO} + \text{H} = \text{NO} + \text{H}_2$.

На рисунке 26 показана структура стехиометрического пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$, $T_0=368\text{K}$, $p=1\text{атм}$) и рассчитанные термодинамически равновесные концентрации измеренных веществ.

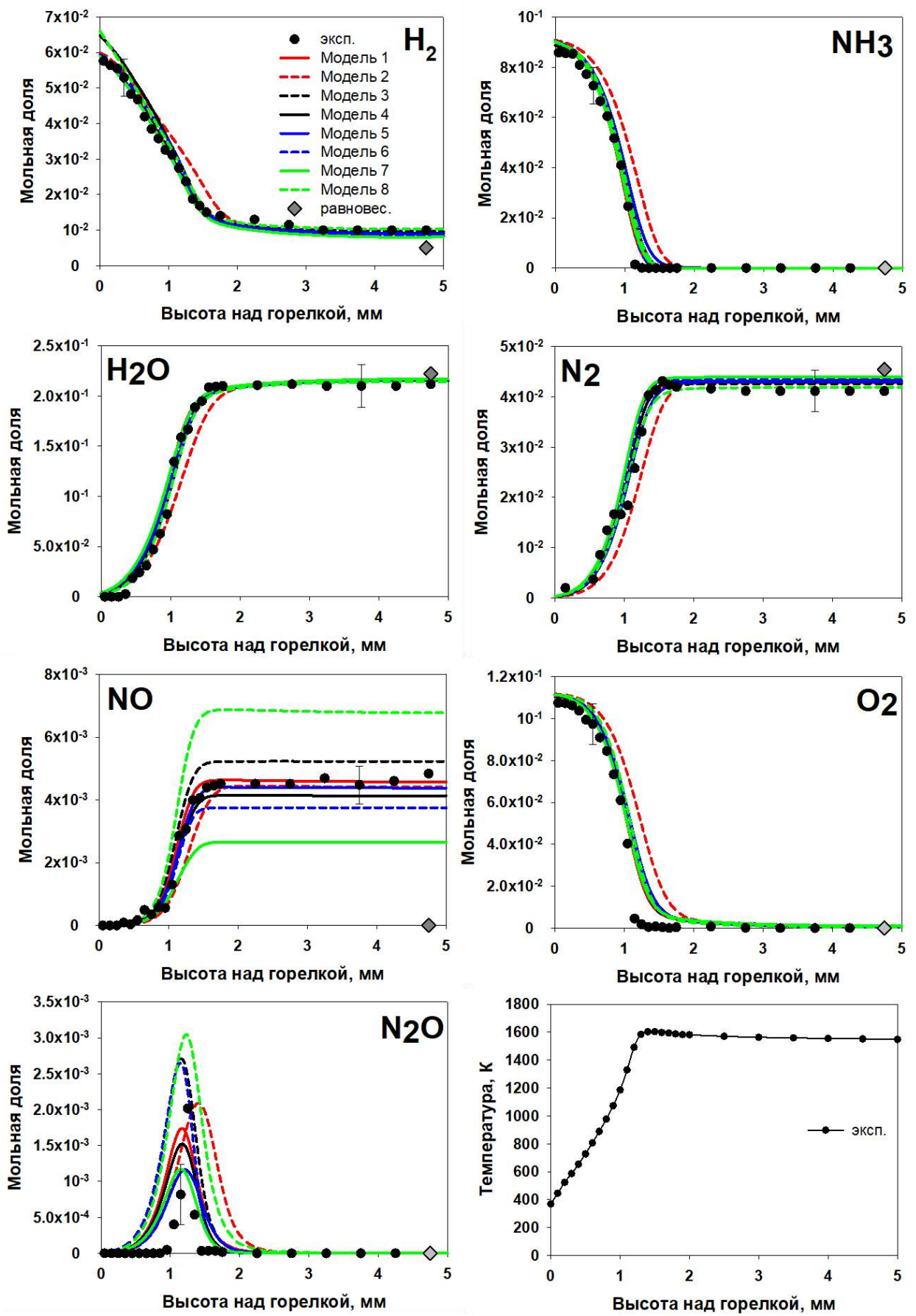


Рисунок 26. Структура стехиометрического пламени $NH_3/H_2/O_2/Ar$ ($NH_3/H_2=1/1$, $T_0=368K$, $\phi=1.0$, $p=1$ атм).

Как можно видеть, в этих условиях небольшая концентрация водорода присутствует в зоне конечных продуктов горения. В случае профилей мольных долей H_2 , NH_3 , O_2 , N_2 , NO и H_2O экспериментальные и численные данные согласуются в пределах погрешности эксперимента, однако Модель 2 предсказывает более широкую зону основных химических превращений по сравнению с экспериментальными результатами.

Для NO наблюдается разброс численных значений данных моделирования в зоне конечных продуктов. Для Моделей 1, 2, 4 и 5 экспериментальные и численные данные согласуются в пределах погрешности эксперимента. Модель 3 предсказывает несколько более высокую концентрацию NO , а Модель 6, напротив, несколько более низкую. Модель 7 существенно (~ 2 раза) занижает концентрацию NO в зоне конечных продуктов, а Модель 8 существенно (~ 1.5 раза) завышает данную величину.

Что касается профиля концентрации N_2O , то все Модели корректно предсказывают его форму и положение максимальной концентрации. Однако в плане количественного согласия наблюдается разброс численных значений пиковой концентрации данного вещества.

На рисунке 27 показана структура бедного пламени $NH_3/H_2/O_2/Ar$ ($NH_3/H_2=1/1$, $T_0=368K$, $\varphi=0.8$, $p=1atm$) и рассчитанные термодинамически равновесные концентрации соединений.

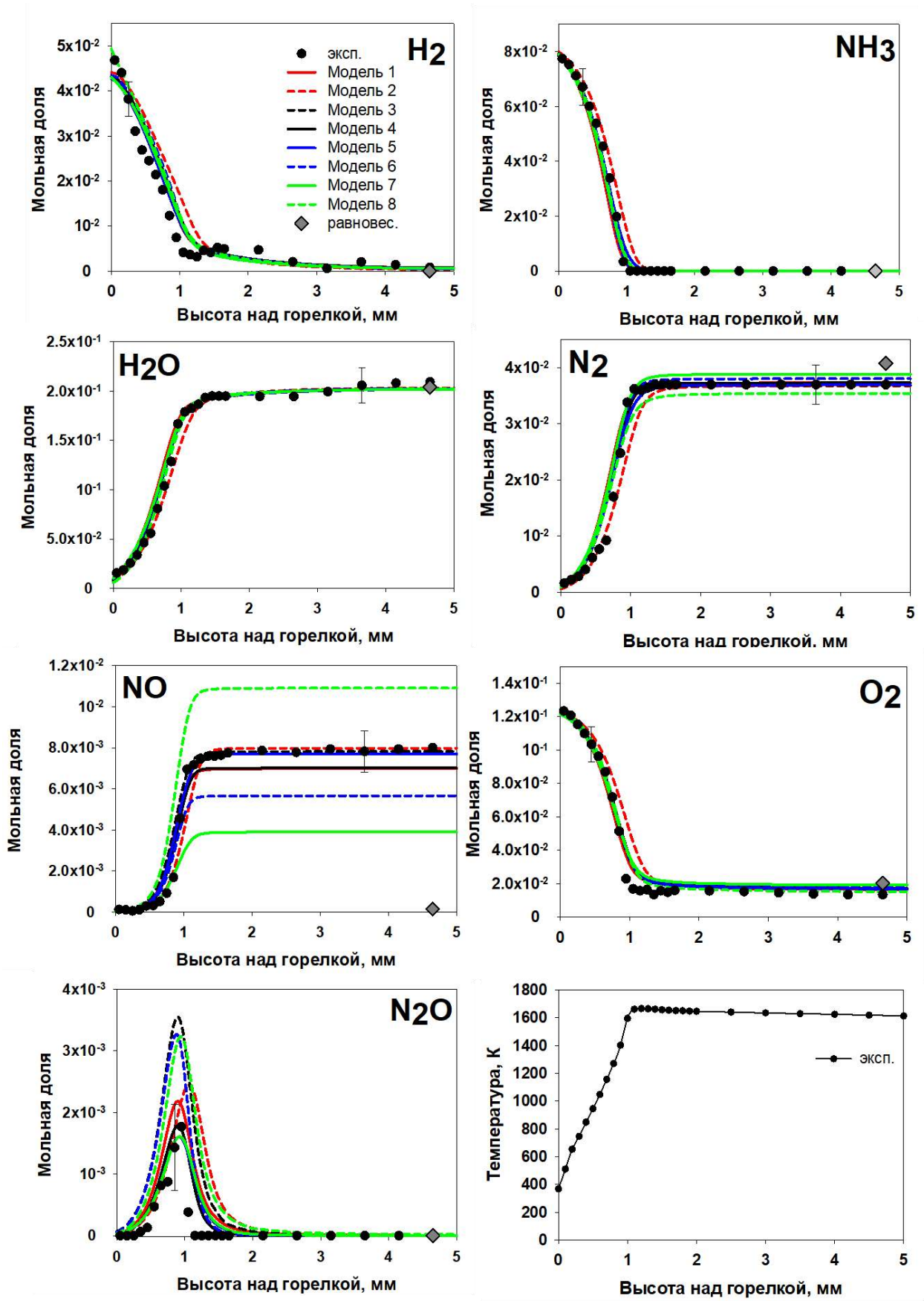


Рисунок 27. Структура бедного пламени NH₃/H₂/O₂/Ar (NH₃/H₂=1/1, T₀=368K, φ=0.8, p=1 атм).

Сравнение данных, полученных для бедного и стехиометрического пламен, показывает, что изменение ϕ не приводит к значительному изменению ширины зоны основных химических реакций. Хотя в бедных условиях H_2 практически отсутствует в зоне конечных продуктов, зона его расходования оказывается шире, чем зона расходования аммиака, что также свидетельствует о том, что водород является продуктом превращения аммиака.

Для H_2 , NH_3 , O_2 , N_2 , NO и H_2O результаты эксперимента и численного моделирования согласуются в пределах погрешности измерений. Однако, как и в случае стехиометрического пламени, Модель 2 предсказывает более широкую зону основных химических реакций.

Для концентрации NO существует некоторый разброс численных значений результатов моделирования в зоне конечных продуктов. Так, Модели 1-5 обеспечивают согласие экспериментальных и численных данных в пределах ошибки измерений. Модель 6 несколько занижает концентрацию NO в зоне конечных продуктов. Модель 7 занижает концентрацию NO в конечной зоне в ~ 2 раза по сравнению с экспериментом, а Модель 8, напротив, завышает данную величину в ~ 1.4 раза.

Для N_2O все Модели правильно предсказывают форму профиля и положение максимальной концентрации, хотя в плане количественного согласия наблюдается некоторый разброс расчетных значений пиковой мольной доли N_2O .

На рисунке 28 приведена структура богатого пламени $NH_3/H_2/O_2/Ar$ ($NH_3/H_2=1/1$, $T_0=368K$, $\phi=1.2$, $p=1$ атм) и расчетные значения концентраций измеренных веществ в условиях термодинамического равновесия.

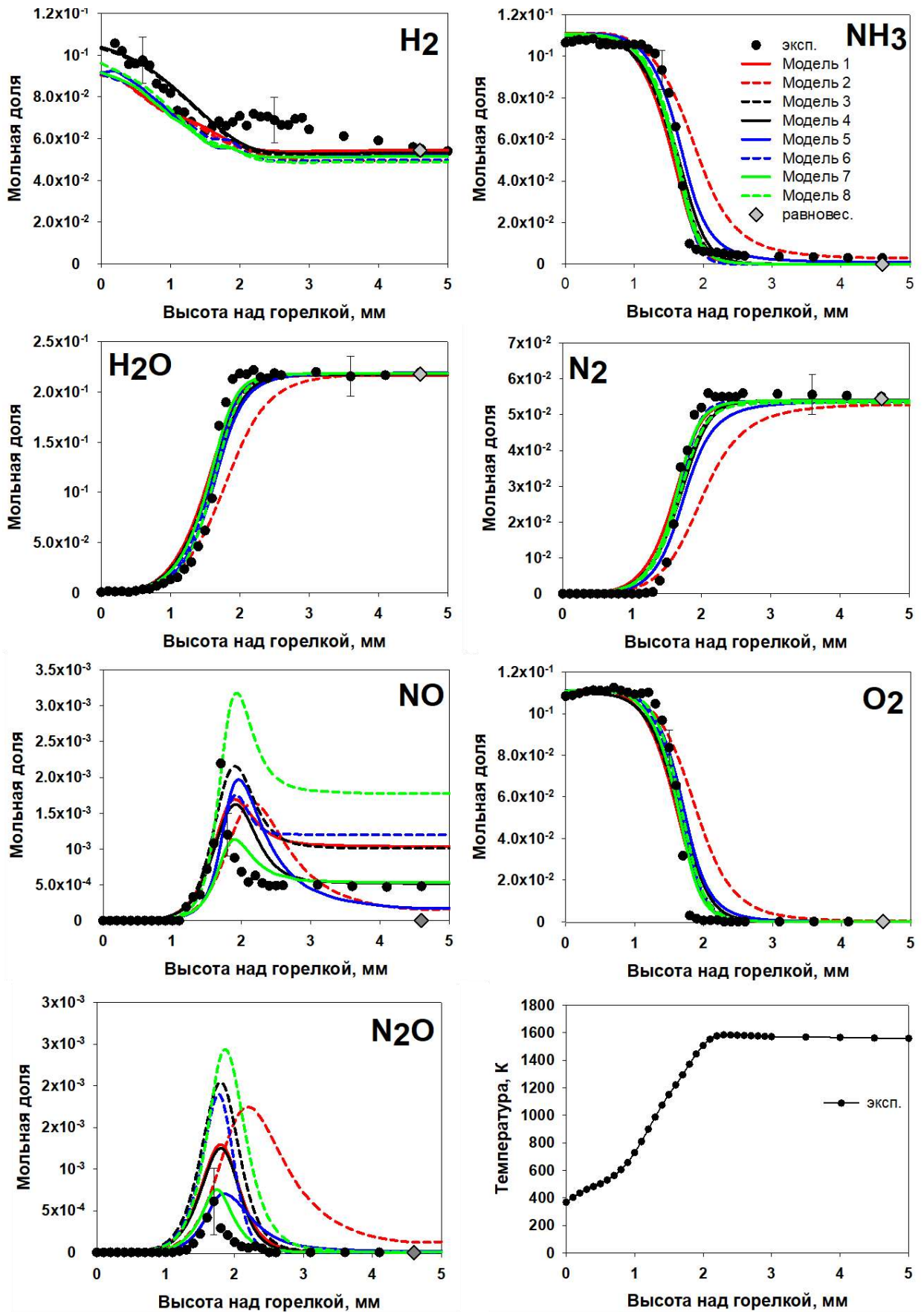


Рисунок 28. Структура богатого пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$, $T_0=368\text{K}$, $\phi=1.2$, $p=1$ атм).

Сравнение данных, полученных для богатого и стехиометрического пламен, показывает, что изменение коэффициента избытка топлива от 1.0 до 1.2 приводит к значительному (примерно

в два раза) увеличению ширины зоны основных химических реакций. Нужно отметить, что в богатых условиях H_2 присутствует в значительной концентрации в зоне конечных продуктов.

В случае NH_3 , O_2 , N_2 и H_2O экспериментальные и рассчитанные профили концентрации согласуются в пределах погрешности измерений, однако следует отметить, что, как и в предыдущих случаях, зона пламени в соответствии с Моделью 2 оказывается шире, чем в эксперименте. Согласно экспериментальным данным, на расстояниях от 2 до 3 мм от поверхности горелки, концентрация H_2 оказывается несколько выше по сравнению с расчетными значениями. Для NO наблюдается разброс в модельных значениях его пиковой концентрации. Кроме того, Модели 4 и 7 обеспечивают хорошее согласие экспериментальных и численных данных для концентрации NO в зоне конечных продуктов. Модели 1, 3 и 6 завышают мольную долю NO в зоне конечных продуктов в ~ 2 раза по сравнению с экспериментом, а с Моделью 8 – в ~ 4 раза. Модели 2 и 5, напротив, занижают концентрацию NO в конечной зоне в ~ 2 раза. В случае N_2O все Модели за исключением Модели 2 корректно описывают форму профиля концентрации, а также положение максимума. Согласно Модели 2 максимум концентрации NO достигается на большем расстоянии от поверхности горелки по сравнению с экспериментом. Для расчетных значений максимальной мольной доли NO наблюдается некоторый разброс.

Приведенные выше данные показывают, что в зоне конечных продуктов NO присутствует в значительной концентрации, тогда как концентрация N_2O оказывается очень низкой. Поэтому для нахождения оптимального режима горения необходимо уделять особое внимание образованию NO .

3.3.2 Численный анализ ламинарной скорости горения и концентрации азотсодержащих соединений в продуктах горения при различных соотношениях аммиак/водород

На основе измерения профилей концентрации соединений в пламени установлено, что среди веществ, содержащих один или несколько атомов азота, только молекулярный азот и оксид азота остаются в зоне конечных продуктов. В данном разделе представлен численный анализ влияния соотношения аммиак/водород в топливной смеси и влияния ϕ на образование N_2 и NO в зоне конечных продуктов. При проведении численного моделирования в качестве окислителя брался воздух, давление составляло 1 атм, начальная температура смеси - 368 К. Для расчетов использовалась Модель 4, поскольку, как это было показано выше, именно она продемонстрировала наилучшее согласие с экспериментальными данными по ламинарной скорости горения аммиачно-водородных пламен, а также с данными по окислению смесей аммиак/водород в изотермическом реакторе струйного перемешивания.

В таблице 4. приведены расчетные значения ламинарной скорости горения и концентрации N_2 и NO в зоне конечных продуктов при различных соотношениях аммиак/водород/воздух и значениях коэффициента избытка топлива.

Таблица 4. Расчетные значения ламинарной скорости горения и мольных долей N_2 и NO в зоне конечных продуктов горения при различных соотношениях NH_3/H_2 /воздух.

ϕ	NH_3/H_2	$V, \text{ см/с}$	N_2	NO
1.0	70/30	26.1	$6.7 \cdot 10^{-1}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$
1.0	65/35	30.3	$6.7 \cdot 10^{-1}$	$7.6 \cdot 10^{-3}$
1.0	60/40	40.3	$6.7 \cdot 10^{-1}$	$8.4 \cdot 10^{-3}$
1.0	55/45	46.5	$6.7 \cdot 10^{-1}$	$9.6 \cdot 10^{-3}$
1.0	50/50	60.6	$6.6 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$
0.8	70/30	19.4	$6.9 \cdot 10^{-1}$	$8.7 \cdot 10^{-3}$
0.8	65/35	23.1	$6.9 \cdot 10^{-1}$	$9.7 \cdot 10^{-3}$
0.8	60/40	27.5	$6.9 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$
0.8	55/45	32.0	$6.9 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
0.8	50/50	45.8	$6.8 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$
1.2	70/30	24.3	$6.5 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
1.2	65/35	30.8	$6.4 \cdot 10^{-1}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
1.2	60/40	36.3	$6.4 \cdot 10^{-1}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$
1.2	55/45	45.1	$6.4 \cdot 10^{-1}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$
1.2	50/50	61.3	$6.4 \cdot 10^{-1}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$

Кроме того, для потенциального использования аммиака в качестве моторного топлива, а также возможности его экспериментального изучения с более фундаментальной точки зрения, необходимо найти соотношение аммиака и водорода, которое обеспечивало бы приемлемую скорость распространения пламени такой смеси. Известно, что при 368 К и атмосферном давлении метановоздушные пламена имеют скорость горения 40-50 см/с ($\phi=0.8-1.2$). Поэтому среди пламен из таблицы 4 для дальнейшего анализа были выбраны такие, скорость которых составляет 40-45 см/с. Пламена, имеющие соответствующее значение скорости, отмечены в таблице 4 *курсивом*.

Как видно, изменение значения ϕ оказывает незначительное влияние на концентрацию N_2 в зоне конечных продуктов горения. Что касается NO , то увеличение доли топлива в смеси приводит к снижению мольной доли NO в зоне конечных продуктов горения почти в 4 раза.

Поскольку процессы горения в реальных двигателях происходят при давлениях выше атмосферного, для пламен, имеющих оптимальные характеристики (см. таблицу 4.) также было проведено численное моделирование при повышенных давлениях (3-90 атм), позволяющее оценить влияние давления на концентрацию NO в зоне конечных продуктов горения. На рисунке 29 показана концентрация NO в зоне конечных продуктов горения в зависимости от давления. Как можно видеть из приведенных данных, увеличение давления приводит к уменьшению концентрации NO в зоне конечных продуктов горения.

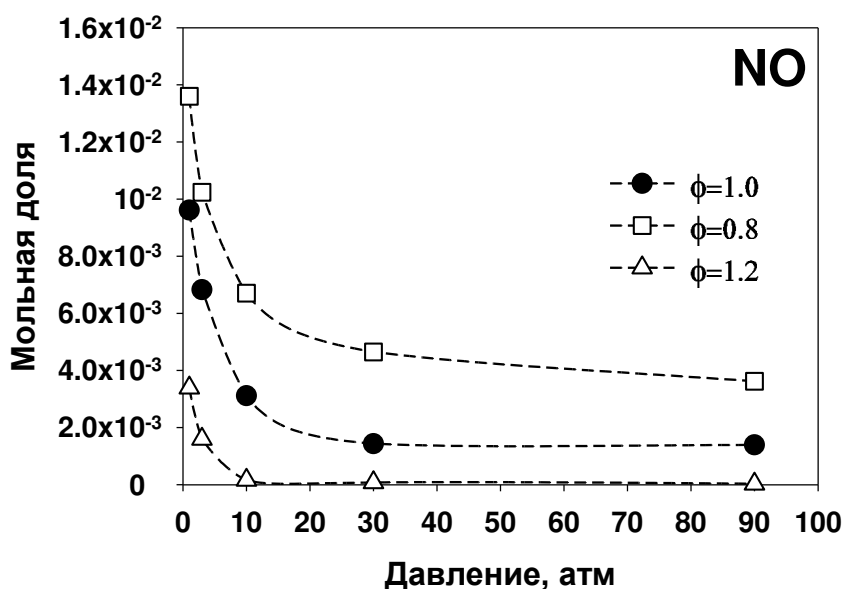


Рисунок 29. Концентрация NO в зоне конечных продуктов горения в зависимости от давления для выбранных топливных смесей, указанных в таблице 4.

3.3.3 Выводы по разделу

- 1) Экспериментально и численно изучена скорость распространения пламен смесей $NH_3/H_2/O_2/N_2$ различного стехиометрического состава.
- 2) Экспериментально и численно изучена тепловая и химическая структура пламен смесей $NH_3/O_2/Ar$ и $NH_3/H_2/O_2/Ar$, стабилизированных на плоской горелке при давлении 1 атм.
- 3) Численное моделирование скорости горения пламен смесей аммиак/водород/воздух с различным соотношением NH_3/H_2 показало, что приемлемая скорость горения таких пламен достигается при соотношении $NH_3/H_2 \approx 50/50$ для бедной смеси и $\approx 55/45$ для стехиометрической и богатой.
- 4) В зоне конечных продуктов горения из соединений, содержащих один или несколько атомов азота, в значительной концентрации присутствуют только N_2 и NO , а концентрация N_2O

и других NOx незначительна. Переход к слегка богатым условиям, а также повышение давления позволяют снизить концентрацию NO в зоне конечных продуктов горения.

3.4 Структура пламен смесей NH₃/H₂/O₂/Ar при давлениях 4 и 6 атм

3.4.1 Экспериментальные и численные профили мольных долей соединений, образующихся при горении пламен NH₃/H₂/O₂/Ar при 4 и 6 атм

На рисунке 30 представлены экспериментально измеренные профили температуры в бедных ($\varphi=0.8$), стехиометрических ($\varphi=1.0$) и богатых ($\varphi=1.2$) пламенах смесей аммиак/водород (NH₃/H₂=1/1), при давлениях 4 и 6 атм.

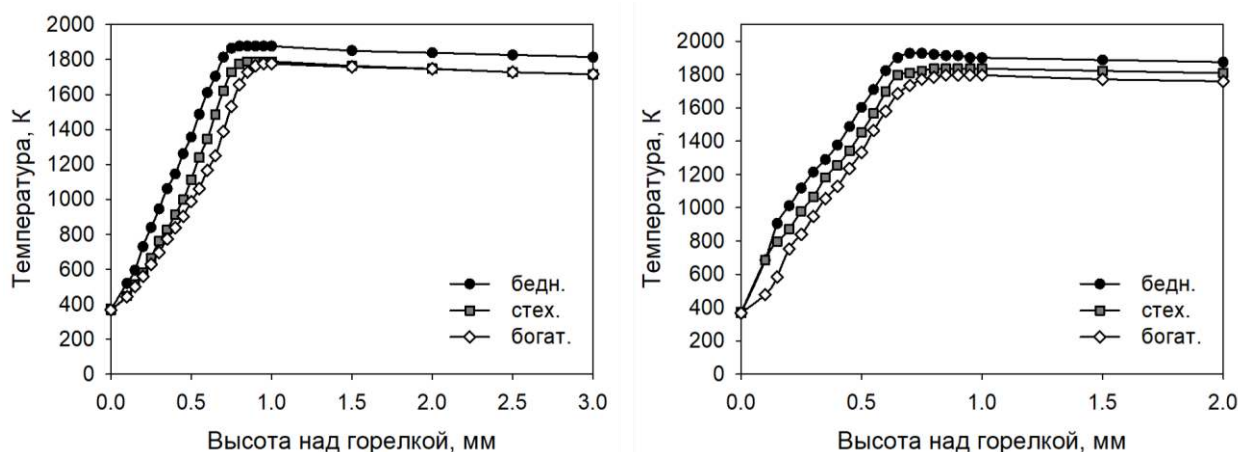


Рисунок 30. Профили температуры в бедном, стехиометрическом и богатом пламенах смесей NH₃/H₂/O₂/Ar (NH₃/H₂=1/1, T₀=368K) при 4 атм (слева) и 6 атм (справа).

При 4 атм зона основных химических реакций имеет ширину ~ 0.6-0.7 мм. В стехиометрических условиях данная величина составляет ~ 0.7-0.8 мм, а в богатых ~0.9 мм. При этом величина температуры в зоне конечных продуктов горения в случае бедного пламени составляет 1800-1900 К, в то время как в стехиометрических и богатых условиях данная величина равна ~1700-1800 К. Таким образом, разница значений температуры в зоне конечных продуктов горения для пламен смесей с различным стехиометрическим составом составляет не более 100К. При давлении 6 атм ширина зоны основных химических реакций равна приблизительно 0.5-0.6 мм. В стехиометрических условиях наблюдается некоторое увеличение зоны основных химических реакций и в данном случае ее ширина составляет 0.6-0.7 мм. Реакционная зона богатого пламени имеет ширину 0.7-0.8 мм. Температура в зоне конечных продуктов горения в бедном пламени равна ~1850-1950 К; в стехиометрическом - ~1800 К и ~ 1750-1800 К в богатом. Как и в случае результатов, полученных при давлении 4 атм, значения температуры в зоне конечных продуктов горения отличаются не более, чем на 100 К. Такая разница в значениях температуры является несущественной и позволяет проводить сравнение данных по структуре пламен NH₃/H₂/O₂/Ar исключая влияние температуры

На рисунке 31 приведены профили мольных долей NH_3 и H_2 , а также данные численного моделирования, полученные при помощи 8 механизмов. Также на данных графиках представлены значения концентраций этих веществ в условиях термодинамического равновесия.

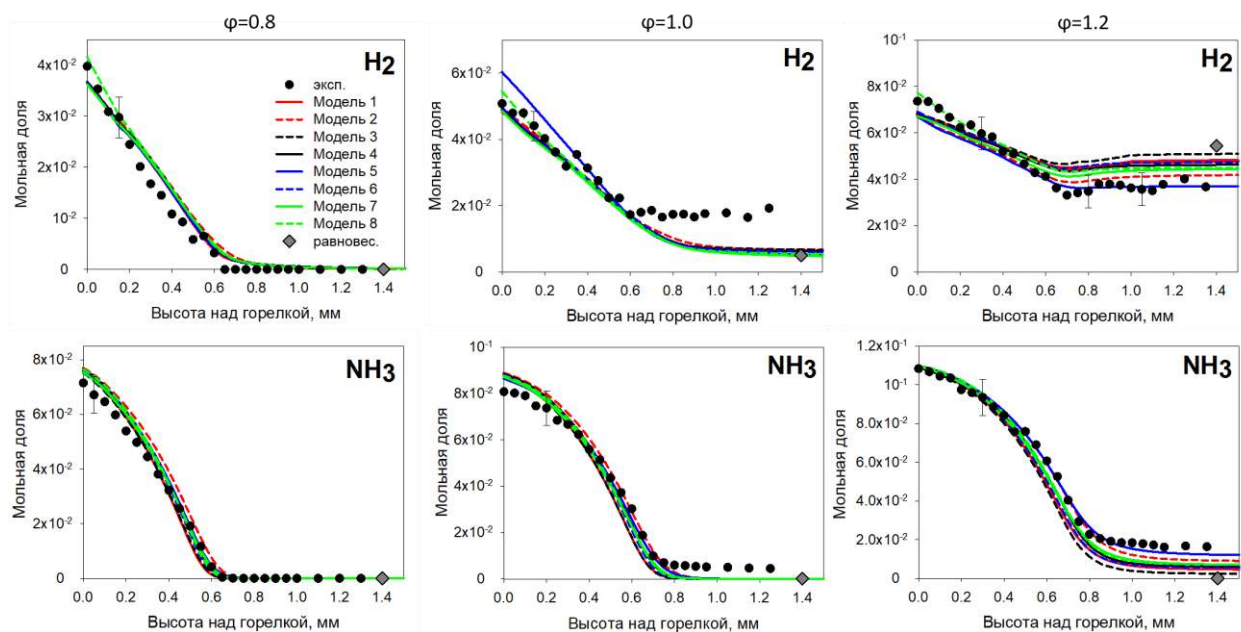


Рисунок 31. Профили мольных долей H_2 и NH_3 в бедном, стехиометрическом и богатом пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$, $T_0=368\text{K}$) при давлении 4 атм.

Сравнение экспериментальных и численных данных показывает, что в целом для всех протестированных механизмов наблюдается хорошее согласие с результатами измерений. Экспериментальные данные, представленные на рисунке 31, показывают, что в бедных условиях как аммиак, так и водород расходуются полностью, а их концентрация в зоне конечных продуктов горения оказывается незначительной. Согласно как экспериментальным, так и численным данным, в стехиометрических условиях концентрация аммиака в зоне конечных продуктов горения также оказывается незначительной. Что же касается водорода, то данное вещество, напротив, присутствует в зоне конечных продуктов горения, при этом важно отметить, что согласно данным, полученным в эксперименте, мольная доля H_2 в зоне конечных продуктов горения оказывается несколько выше, чем предсказывают механизмы. Тем не менее, данное расхождение является не очень существенным. Также нужно отметить, что расчетные значения в зоне конечных продуктов горения оказываются близки к значениям, полученным в условиях термодинамического равновесия. В богатом пламени, как можно видеть из рисунка 31, в зоне конечных продуктов горения присутствует небольшое количество аммиака. При этом в богатых условиях на профиле концентрации водорода наблюдается небольшое излом. Также нужно отметить, что в случае смесей с 20% избытком топлива мольная доля H_2 в зоне конечных продуктов горения оказывается в $\sim 2-4$ раза выше.

На рисунке 32 приведены экспериментальные и численные данные профилей мольных долей O_2 , а также основных продуктов горения (H_2O и N_2) в пламенах $NH_3/H_2/O_2/Ar$ при 4 атм.

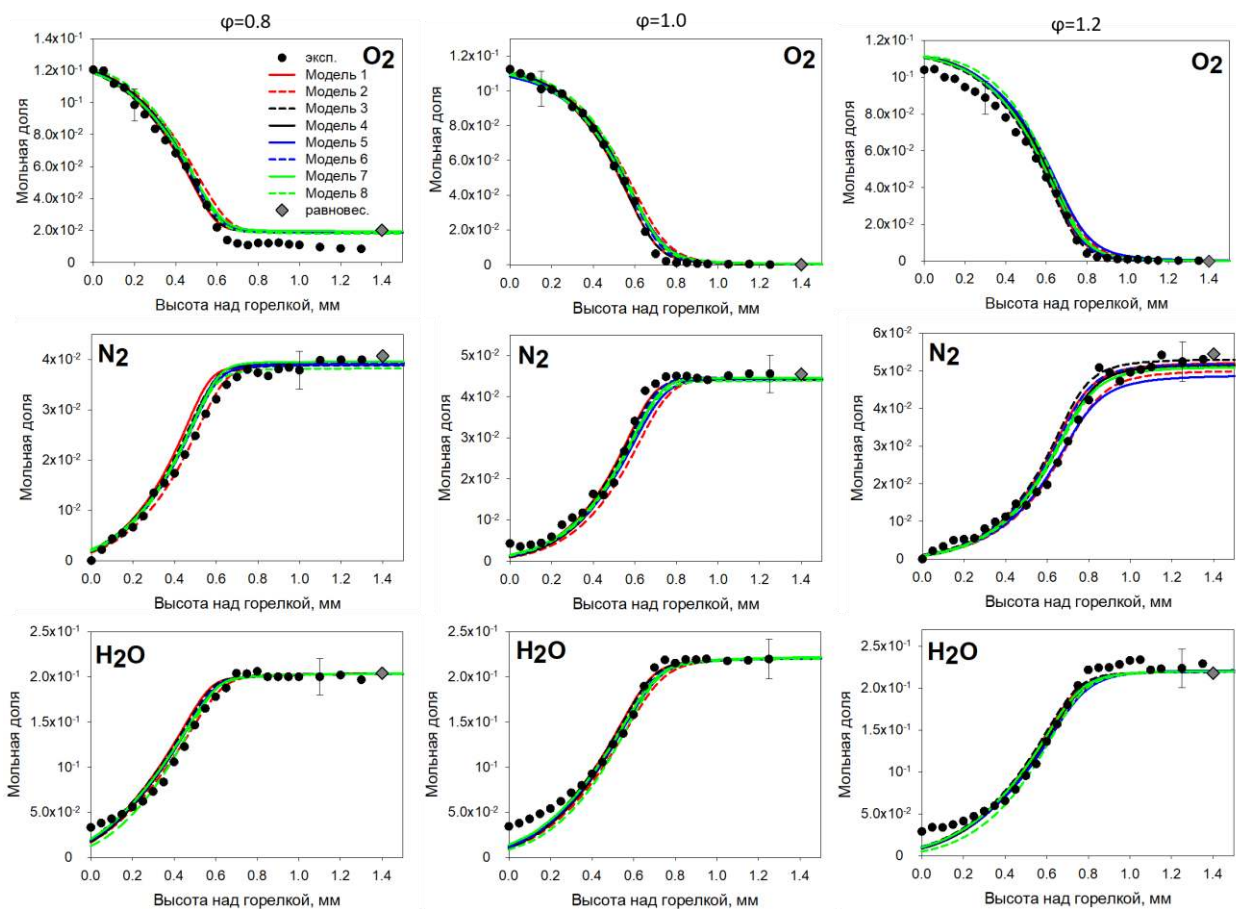


Рисунок 32. Профили мольных долей O_2 , N_2 и H_2O в бедном, стехиометрическом и богатом пламенах $NH_3/H_2/O_2/Ar$ ($NH_3/H_2=1/1$, $T_0=368K$) при давлении 4 атм.

Согласно рисунку 32 экспериментальные и численные результаты по профилям концентрации O_2 , N_2 и H_2O согласуются в пределах погрешности измерений. Как и ожидается, в бедном пламени O_2 остается в небольшой концентрации в зоне конечных продуктов горения, тогда как в стехиометрических и богатых условиях наблюдается полное расходование кислорода. Что касается N_2 , то в богатых смесях по сравнению с бедными наблюдается небольшой рост его концентрации в зоне конечных продуктов горения. Так, в бедном пламени концентрация N_2 в зоне конечных продуктов горения составляет $\sim 4 \cdot 10^{-2}$, при этом в стехиометрическом пламени данная величина составляет уже $\sim 4.5 \cdot 10^{-2}$, а в богатом - $\sim 5 \cdot 10^{-2}$. Возможное объяснение данного эффекта состоит в том, что при увеличении коэффициента избытка топлива уменьшается количество доступного кислорода (что уменьшает возможность расходования азота на образование NO_x), а концентрация доступного аммиака, напротив, увеличивается, а, как известно, аммиак является главным источником образования N_2 . В случае H_2O изменение коэффициента избытка топлива оказывает незначительное влияние на величину её концентрации в зоне конечных продуктов горения, которая при этом равна $\sim 2 \cdot 10^{-1}$. Также нужно отметить, что

расчетные значения концентраций O_2 , N_2 и H_2O в зоне конечных продуктов горения оказываются близки к значениям, соответствующим условиям термодинамического равновесия. На рисунке 32 представлены экспериментальные и численные данные по профилям мольных долей NO , N_2O и NO_2 в пламенах $NH_3/H_2/O_2/Ar$ при 4 атм.

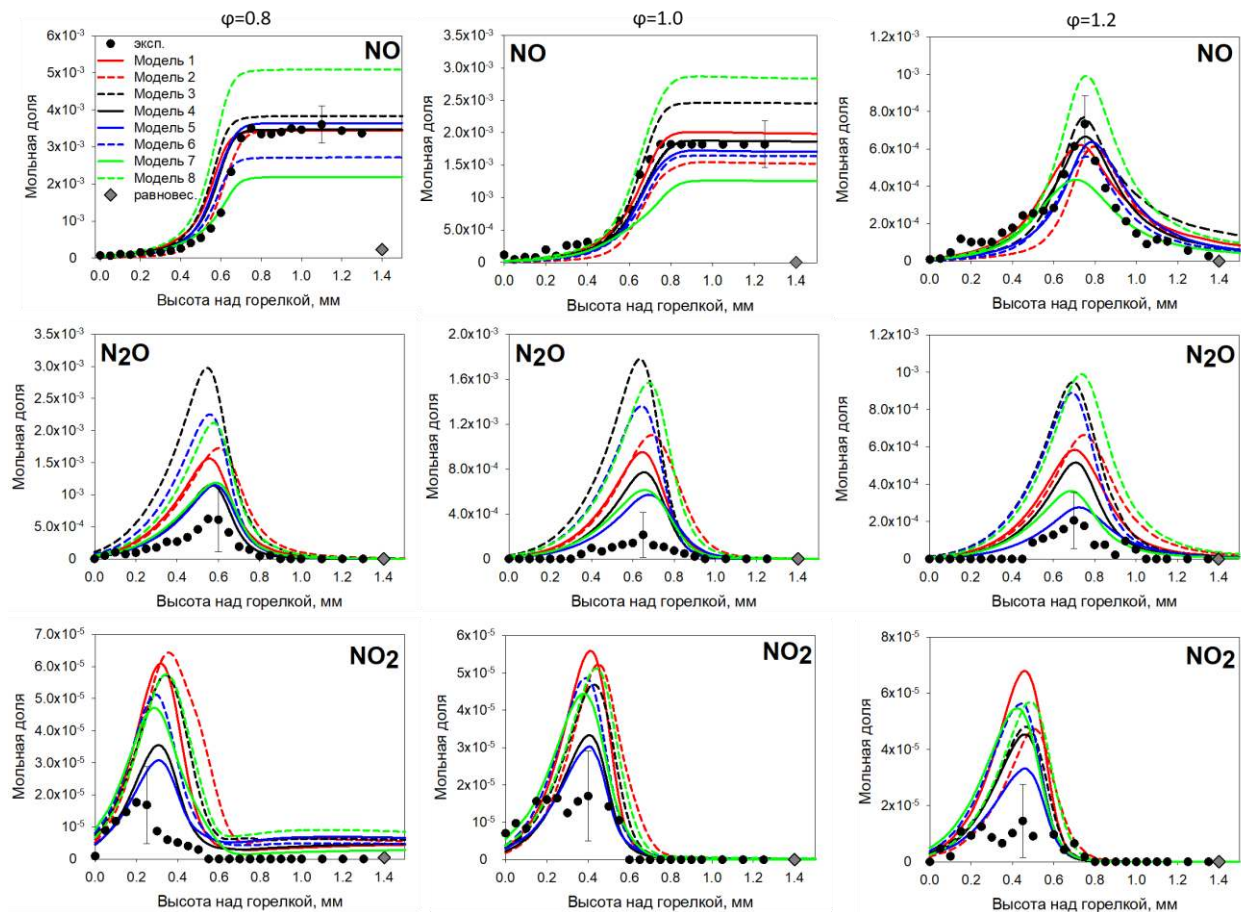


Рисунок 33. Профили мольных долей NO , N_2O и NO_2 в бедном, стехиометрическом и богатом пламенах $NH_3/H_2/O_2/Ar$ ($NH_3/H_2=1/1$, $T_0=368K$) при 4 атм.

В работе [83] было показано, что среди NO_x только NO присутствует в значительной концентрации в зоне конечных продуктов горения. При 4 атм присутствует та же тенденция. В целом наблюдается достаточно хорошее согласие экспериментальных и численных данных, полученных для профиля концентрации NO в бедном пламени, однако Модель 8 предсказывает завышенное значение концентрации NO в зоне конечных продуктов горения, а Модели 6 и 7, напротив, занижают данную величину. В стехиометрических условиях Модели 3 и 8 предсказывают завышенную концентрацию NO в зоне конечных продуктов горения по сравнению с экспериментальными данными, тогда как Модель 7 занижает данную величину. В богатом пламени наблюдается хорошее количественное и качественное согласие экспериментальных и численных данных, с той точки зрения, что протестированные в работе Модели корректно описывают форму профиля концентрации и положение максимальной мольной доли. Все Модели предсказывают приблизительно одинаковые значения максимальной

концентрации NO, однако нужно отметить, что Модель 8, в отличие от остальных, предсказывает несколько завышенную величину, а Модель 7, напротив, заниженную. В богатом пламени концентрация NO в зоне конечных продуктов горения оказывается близкой к величине, рассчитанной для условий термодинамического равновесия. При этом как в стехиометрическом, так и в бедном пламенах концентрация NO в зоне конечных продуктов горения оказывается существенно выше величины, соответствующей условиям термодинамического равновесия.

В плане согласия экспериментальных и численных данных, полученных для профилей концентрации N₂O, во всех трех пламенах наблюдается схожая тенденция. Все Модели воспроизводят форму профиля мольной доли, а также положение, соответствующее максимуму. Однако для абсолютных значений пиковой концентрации N₂O наблюдается более заметный разброс чем для NO. В зоне конечных продуктов горения концентрация N₂O оказывается незначительной и составляет $\sim 10^{-7}$. Аналогичное наблюдение было сделано в работе [83]. Также нужно отметить, что концентрация N₂O в конечной зоне оказывается близкой к значению, соответствующему условиям термодинамического равновесия.

В случае NO₂ все механизмы корректно описывают как форму профиля концентрации, так и положение максимума мольной доли. Что же касается абсолютного значения пиковой концентрации NO₂, для численных значений наблюдается больший разброс по сравнению с NO. Измеренные в эксперименте, а также расчетные значения мольной доли NO₂ в зоне конечных продуктов горения оказываются близкими к полученным для условий термодинамического равновесия.

На рисунке 34 представлены измеренные и рассчитанные профили концентрации радикалов H, O, OH и NH₂.

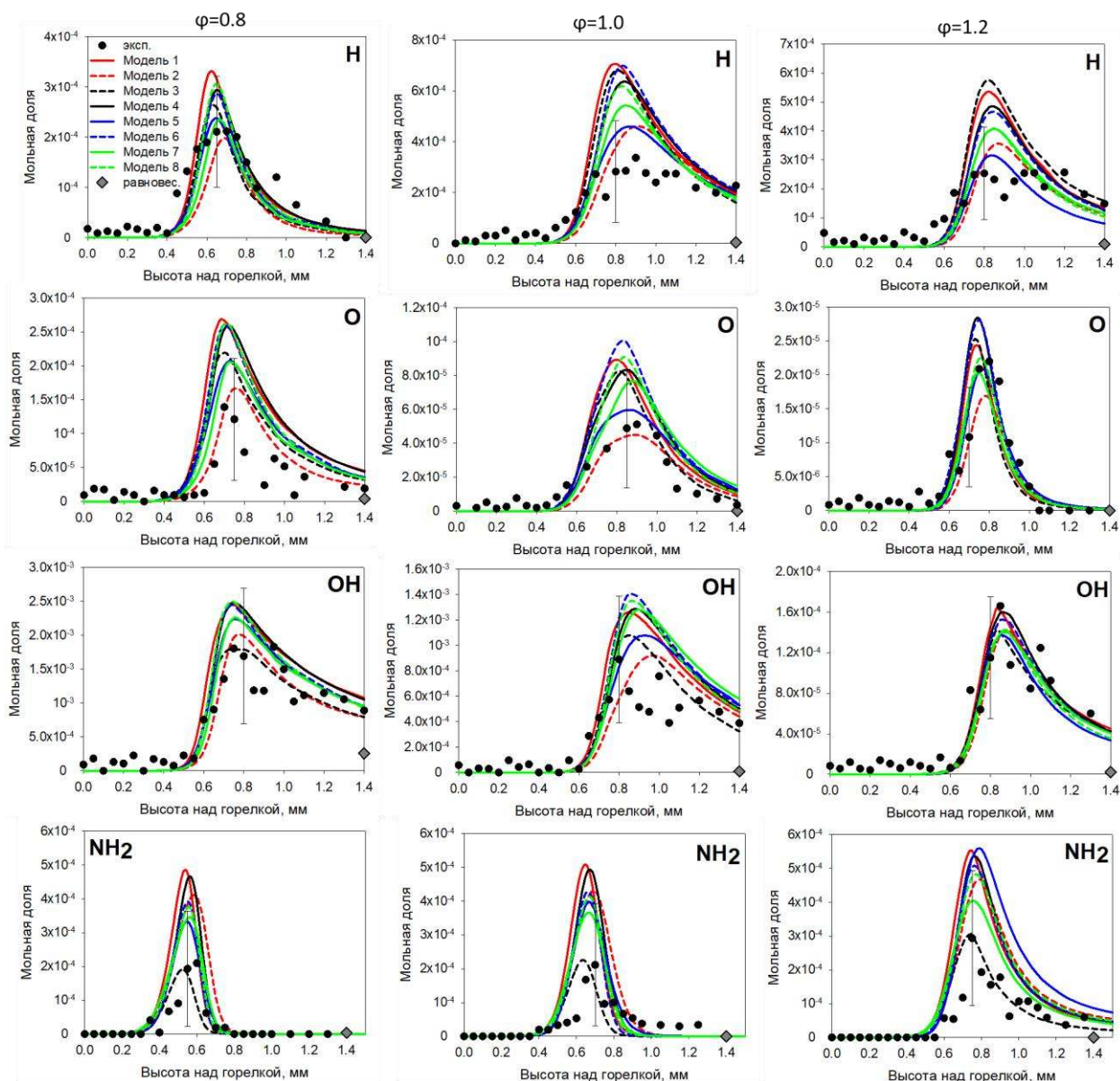


Рисунок 34. Профили мольных долей радикалов H, O, OH и NH₂ в бедном, стехиометрическом и богатом пламенах NH₃/H₂/O₂/Ar (NH₃/H₂=1/1, T₀=368K) при 4 атм.

В целом, все Модели правильно описывают форму профилей концентрации радикалов, а также положение максимальной мольной доли. Однако также нужно отметить, что для расчетных значений пиковой концентрации H, O, OH и NH₂ наблюдается некоторый разброс. Наибольшая концентрация атомарного водорода наблюдается в стехиометрическом пламени; в богатом пламени она оказывается несколько ниже, а самая низкая концентрация радикала H соответствует условиям бедного пламени. Что касается радикала O, как и ожидается, его наибольшая концентрация соответствует бедным условиям, а наименьшая - богатым. Аналогичная ситуация наблюдается и для OH, а именно максимальная концентрация данного соединения соответствует бедным условиям. Увеличение коэффициента избытка топлива приводит к небольшому увеличению значения максимальной концентрации NH₂-радикала, при этом все модели корректно воспроизводят данный эффект.

На рисунке 35 приведены профили мольных долей NH_3 и H_2 , полученные как экспериментально, так и при помощи численного моделирования при давлении 6 атм. На данных графиках также приведены численные значения концентрации H_2 и NH_3 в условиях термодинамического равновесия.

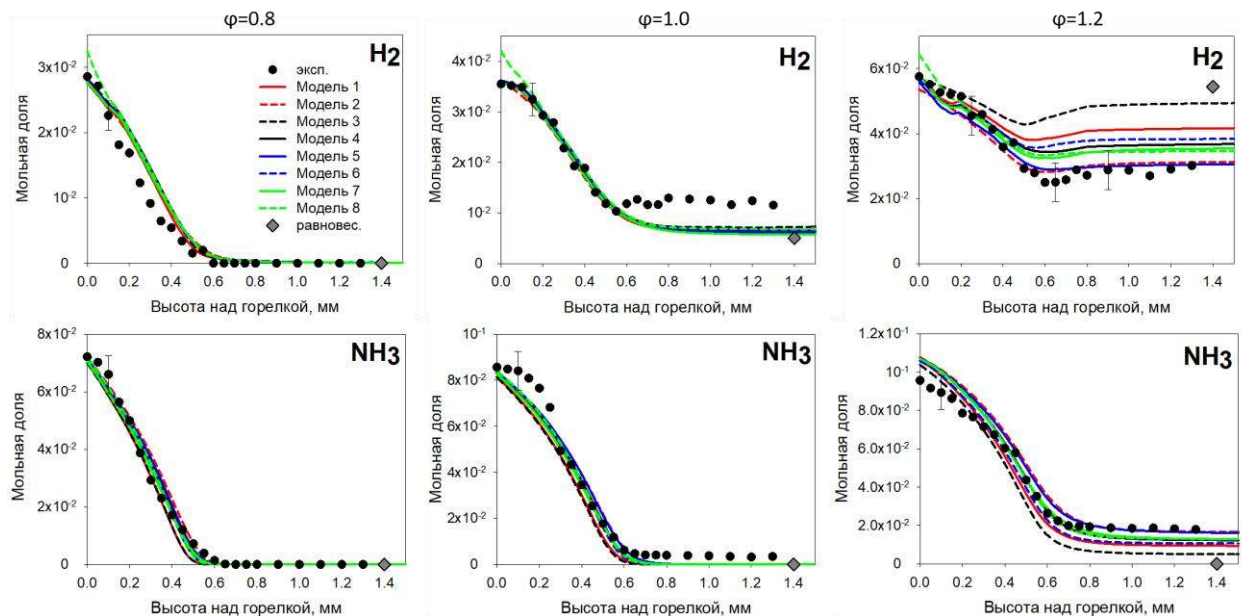


Рисунок 35. Профили мольных долей H_2 и NH_3 в бедном, стехиометрическом и богатом пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$, $T_0=368\text{K}$) при 6 атм.

Сравнение экспериментальных и численных данных показывает, что, как и в случае давления 4 атм, наблюдается их хорошее согласие. Как и в случае давления 4 атм, в бедном пламени концентрация H_2 и NH_3 в зоне конечных продуктов горения оказывается незначительной. Увеличение коэффициента избытка топлива приводит к увеличению концентрации водорода в зоне конечных продуктов горения. Нужно отметить, что для расчетных значений концентрации H_2 в зоне конечных продуктов горения для богатой топливной смеси наблюдается некоторый разброс. На рисунке 36 приведены экспериментальные и расчетные данные для профилей мольных долей O_2 , H_2O и N_2 при 6 атм.

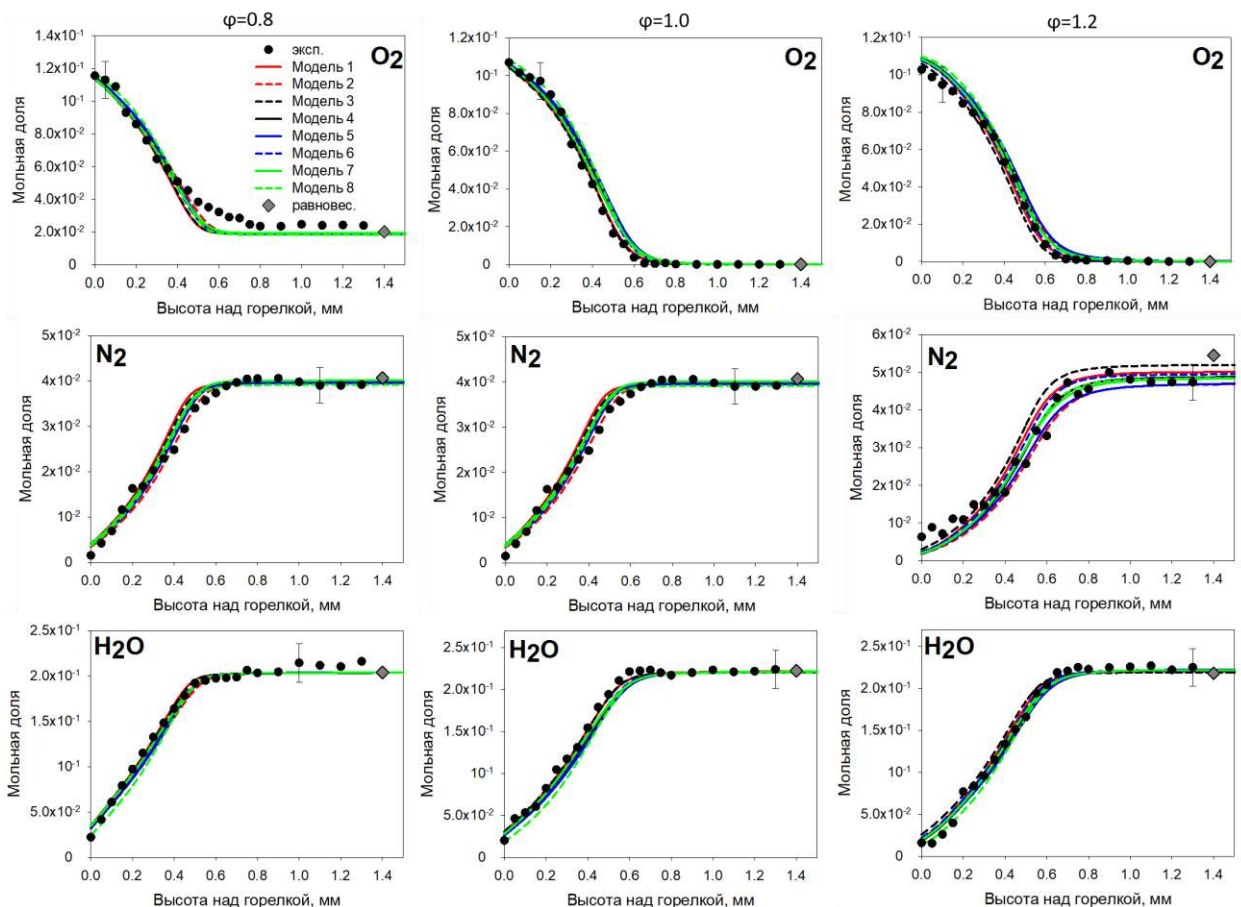


Рисунок 36. Профили мольных долей O_2 , N_2 и H_2O в бедном, стехиометрическом и богатом пламенах $NH_3/H_2/O_2/Ar$ ($NH_3/H_2=1/1$, $T_0=368K$) при 6 атм.

Для O_2 , H_2O и N_2 экспериментальные и численные данные согласуются в пределах погрешности измерений. Увеличение коэффициента избытка топлива приводит к уменьшению концентрации O_2 и небольшому увеличению концентрации N_2 в зоне конечных продуктов горения. Для H_2O эффект увеличения коэффициента избытка топлива оказывается очень слабым. Концентрации N_2 и H_2O в зоне конечных продуктов горения оказываются близкими к значениям, рассчитанным для условий термодинамического равновесия. На рисунке 37 приведены экспериментальные и численные данные для профилей концентрации NO_x (NO , N_2O и NO_2) в пламенах $NH_3/H_2/O_2/Ar$ при 6 атм.

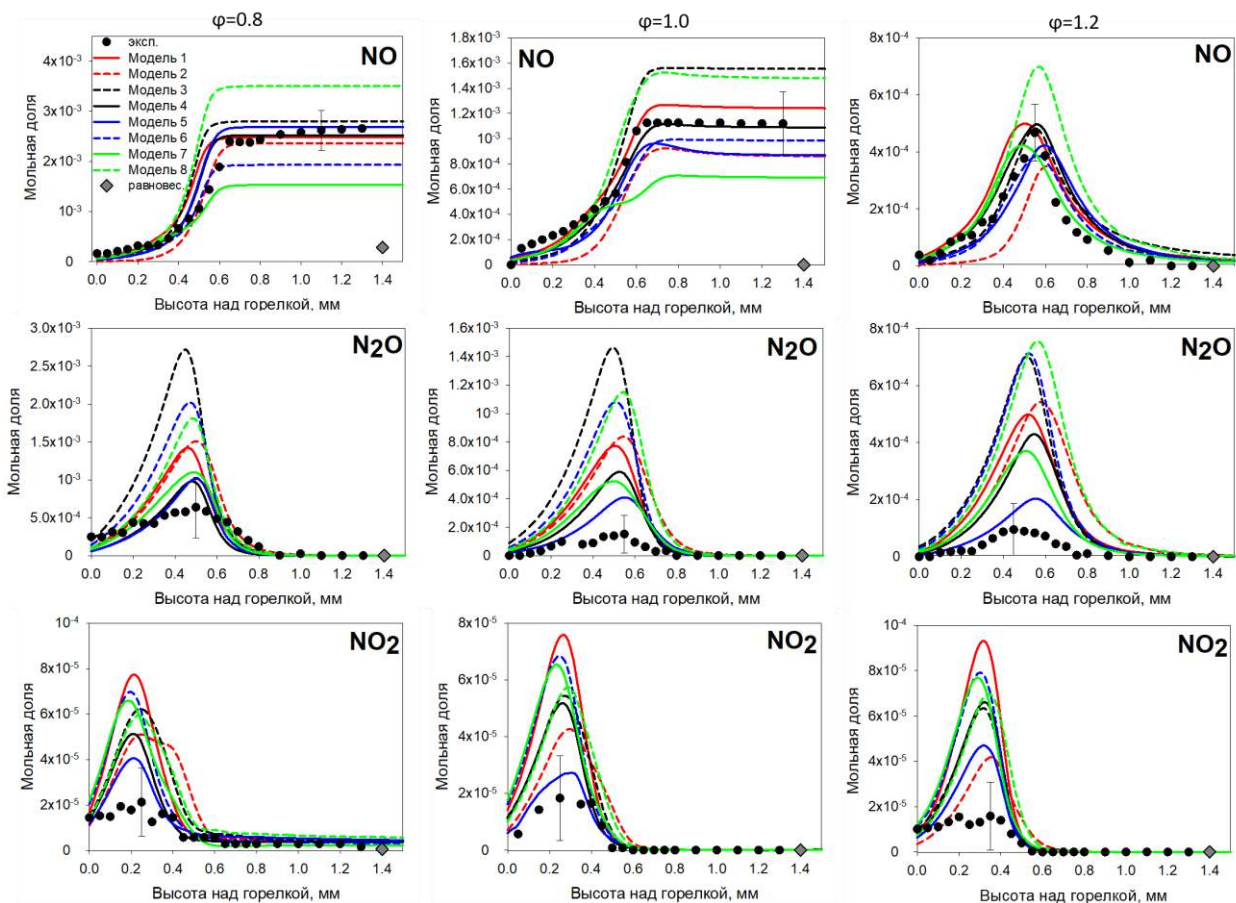


Рисунок 37. Профили мольных долей NO, N₂O и NO₂ в бедном, стехиометрическом и богатом пламенах NH₃/H₂/O₂/Ar (NH₃/H₂=1/1, T₀=368K) при 6 атм.

При 6 атм профиль концентрации NO правильно описывается всеми Моделями, за исключением Моделей 6, 7 и 8 в случае бедного пламени и Моделей 3, 7 и 8 в случае стехиометрического. Модель 8 существенно завышает значение пиковой концентрации NO в богатом пламени. В случае N₂O и NO₂ все модели, протестированные в данной работе, воспроизводят форму профилей мольных долей данных соединений, а также положение их максимальной концентрации. Однако, что касается количественного согласия, для N₂O и NO₂ наблюдаются большие расхождения, чем для NO. Кроме того, присутствует также некоторый разброс численных значений максимальной концентрации данных соединений. На рисунке 38 показаны измеренные и рассчитанные профили концентрации радикалов H, O, OH и NH₂ при 6 атм.

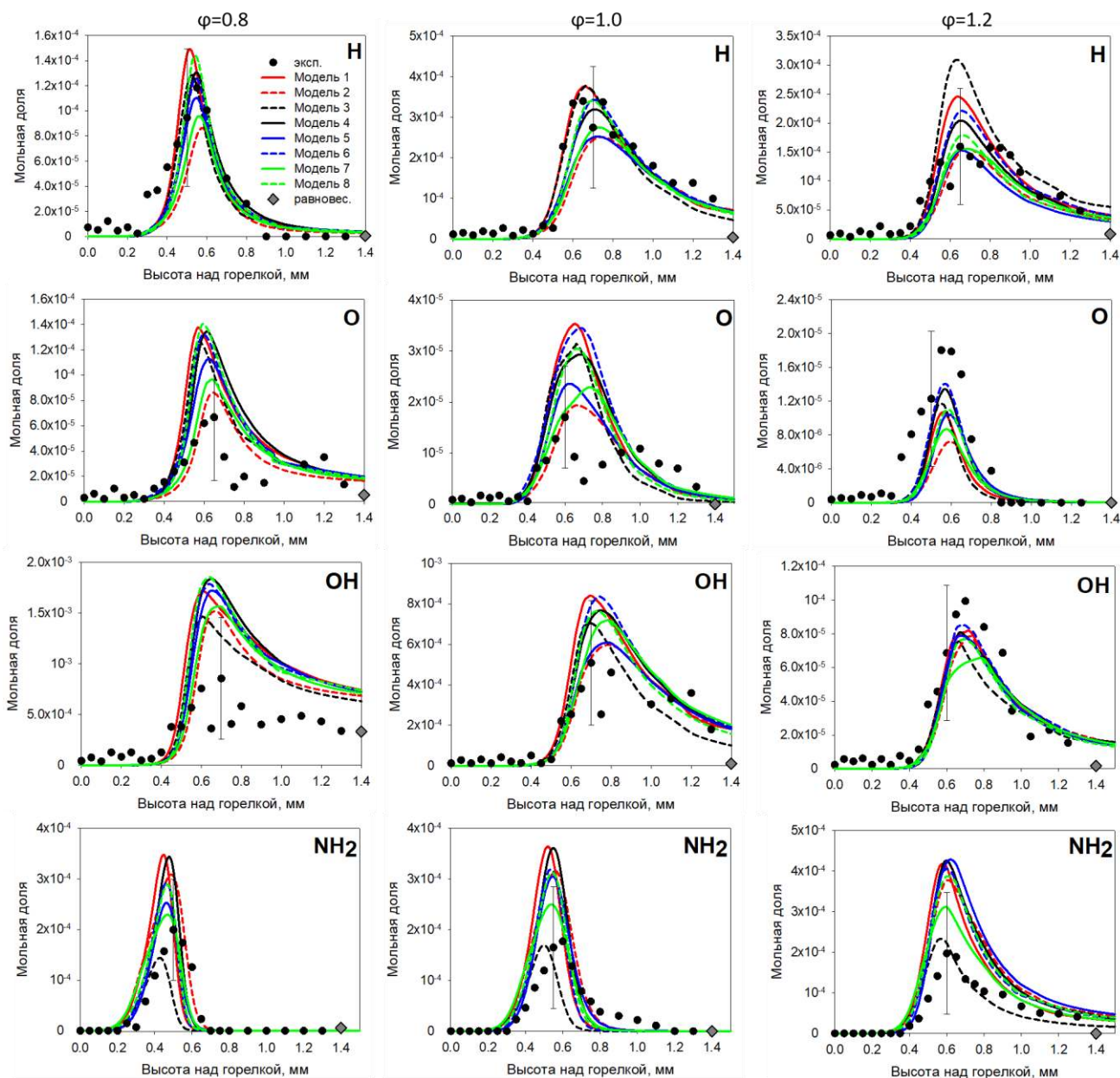


Рисунок 38. Профили мольных долей радикалов Н, О, ОН и NH_2 в бедном, стехиометрическом и богатом пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$, $T_0=368\text{K}$) при 6 атм.

Что касается радикалов, то протестированные Модели корректно описывают форму профилей и положение максимума их концентрации, однако, нужно отметить, что для пиковых значений концентраций присутствуют количественные расхождения как между экспериментальными и численными значениями, так и между численными значениями, полученными при помощи Моделей 1-8.

3.4.2 Анализ образования оксидов азота в пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$

Как уже говорилось выше, для построения химико-кинетических механизмов, способных корректно описывать процессы горения и окисления топлив, необходимо особое внимание уделить блоку реакций с участием оксидов азота. В данном разделе представлен анализ влияния

коэффициента избытка топлива и давления на концентрацию NOx в зоне конечных продуктов горения, а также их максимальную концентрацию в зоне интенсивного окисления аммиака.

3.4.2.1 Влияние коэффициента избытка топлива при 4 и 6 атм

На рисунке 39 представлены измеренные и расчетные значения мольной доли NO в зоне конечных продуктов горения, а также значения пиковой мольной доли NO, N₂O и NO₂ в пламенах NH₃/H₂/O₂/Ar в зависимости от ϕ при 4 атм. Изменение ϕ от 0.8 к $\phi=1.0$ позволяет снизить мольную долю NO в зоне конечных продуктов в ~ 2 раза. В богатом пламени концентрация NO в зоне конечных продуктов горения оказывается равной $\approx 10^{-6}$. Все модели воспроизводят данную зависимость, хотя Модель 3 предсказывает слегка завышенную концентрацию NO в зоне конечных продуктов горения при стехиометрических условиях. Наибольшие расхождения с экспериментальными данными наблюдаются для Моделей 6, 7, 8. Приведенные данные свидетельствуют о том, что для снижения концентрации NO наиболее эффективными оказываются богатые смеси (рисунок 39а).

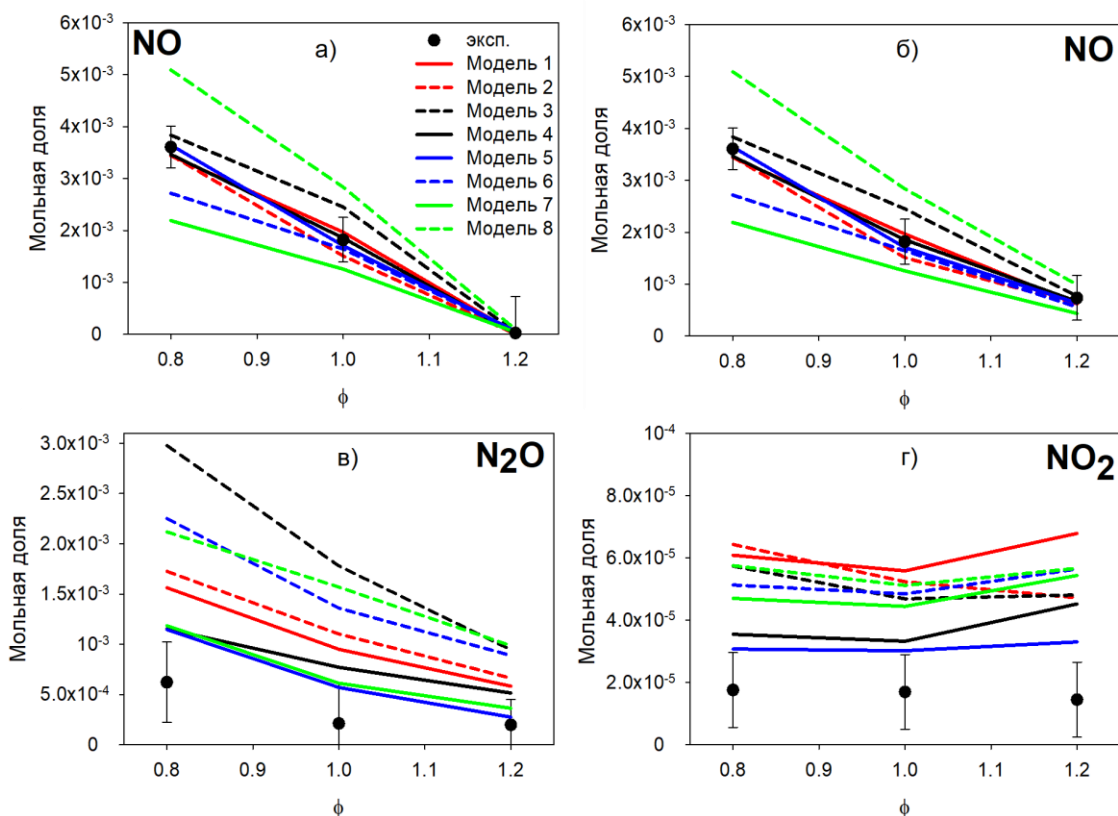


Рисунок 39. Экспериментальные и численные значения мольной доли NO в зоне конечных продуктов горения (а) и пиковой мольной доли NO (б), N₂O (в) и NO₂ (г) в пламенах NH₃/H₂/O₂/Ar (NH₃/H₂=1/1, T₀=368K) в зависимости от ϕ при 4 атм.

Однако, согласно рисунку 33, при $\phi=1.2$ на профиле мольной доли NO наблюдается пик. Как известно, в реальных двигателях может присутствовать явление «тушения» продуктов горения («замораживание» реакций в зоне основных химических превращений) вследствие

контакта со стенками камеры сгорания, имеющими более низкую температуру. В этой связи необходимо провести анализ условий горения на пиковые значения мольных долей оксидов азота. По этой причине необходимо также проанализировать влияние φ на максимальную мольную долю NO. На рисунке 39б представлены измеренные в эксперименте, а также модельные значения максимальной мольной доли NO в изучаемых пламенах в зависимости от φ . В бедном и стехиометрическом пламенах значения пиковой мольной доли NO и в зоне конечных продуктов оказываются одинаковыми. Изменение коэффициента избытка топлива от 0.8 до 1.0 снижает пиковую концентрацию NO в 1.8 раза. Изменение значения коэффициента избытка топлива от 1.0 к 1.2 позволяет снизить пиковую концентрацию NO примерно в 3.5 раза. Все Модели описывают наблюдаемую тенденцию качественно, однако, как и в предыдущем случае, наибольшие расхождения наблюдаются для Моделей 6, 7 и 8. Согласно данным, приведенным на рисунке 39б, в целях снижения пиковой концентрации NO богатые смеси также оказываются более эффективными по сравнению с бедными и стехиометрическими.

Как говорилось выше, профили мольных долей N_2O и NO_2 были также измерены в данной работе. Так как в зоне конечных продуктов эти соединения присутствуют лишь в малой концентрации, далее будет приведен анализ влияния φ на значения их пиковых концентраций.

На рисунке 39в представлены экспериментальные и численные данные для пиковой концентрации N_2O в пламенах $NH_3/H_2/O_2/Ar$ в зависимости от величины коэффициента избытка топлива. Согласно полученным данным, в стехиометрических условиях концентрация N_2O оказывается почти в три раза ниже по сравнению с бедными. Повышение доли топлива оказывает незначительное влияние на пиковую концентрацию N_2O . Наилучшую предсказательную способность продемонстрировали Модели 4, 5 и 7, тогда как кривые, полученные с использованием других Моделей, имеют больший наклон к горизонтальной оси.

На рисунке 39г показаны экспериментальные и численные данные для пиковой концентрации NO_2 в пламенах $NH_3/H_2/O_2/Ar$ в зависимости от коэффициента избытка топлива. Согласно Моделям 1, 4, 5, 6 и 7 изменение коэффициента избытка топлива от 0.8 до 1.0 не приводит к изменению пиковой концентрации NO_2 . При $\varphi=1.2$ наблюдается некоторое увеличение пиковой концентрации NO_2 . Модели же 2 и 3, напротив, предсказывают обратную тенденцию: согласно этим Моделям, при переходе от бедных к стехиометрическим условиям наблюдается уменьшение концентрации NO_2 , а переход к богатым смесям приводит к дальнейшему снижению концентрации данного соединения. Согласно Модели 8 при изменении коэффициента избытка топлива от 0.8 до 1.0, наблюдается незначительное снижение пиковой концентрации NO_2 , а изменение φ от 1.0 до 1.2, напротив, приводит к незначительному увеличению максимальной мольной доли NO_2 . Согласно экспериментальным данным, пиковая

концентрация NO_2 составляет $\sim 10^{-5}$, что является очень близкой величиной к пределу детектирования установки, использованной в данной работе. Поэтому в данном случае сложно говорить о совпадении абсолютных значений величины максимальной концентрации, однако из представленных данных видно, что механизмы предсказывают разное поведение максимальной концентрации NO_2 при изменении соотношения топливо/окислитель.

На рисунке 40 представлены экспериментальные и численные данные для концентрации NO в зоне конечных продуктов горения, а также пиковой концентрации NO , N_2O и NO_2 в пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в зависимости от ϕ при давлении 6 атм. Зависимость концентрации NO от ϕ оказывается аналогичной той, что наблюдается при 4 атм, то есть при увеличении значения коэффициента избытка топлива наблюдается уменьшение концентрации NO (как пиковой, так и в конечной зоне). В целом, все модели воспроизводят данную тенденцию, однако наибольшие количественные расхождения наблюдаются для Моделей 6, 7 и 8 (рисунки 40а, б).

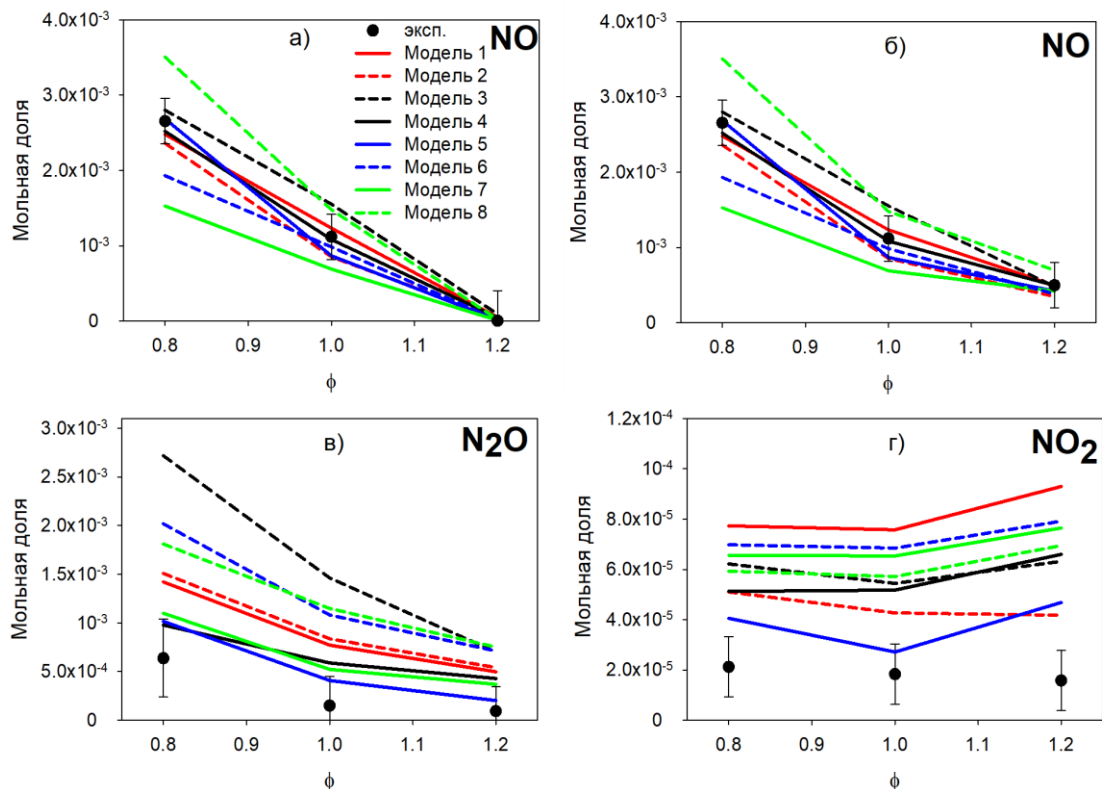


Рисунок 40. Экспериментальные и численные значения мольной доли NO в зоне конечных продуктов горения (а), а также пиковой мольной доли NO (б), N_2O (в) и NO_2 (г) в зависимости от ϕ в пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$, $T_0=368\text{K}$) при 6 атм.

На рисунке 40в представлены измеренные в эксперименте и модельные значения максимальной мольной доли N_2O в зависимости от ϕ . Как и при давлении 4 атм, в стехиометрических условиях максимальная концентрация N_2O оказывается примерно в 3 раза ниже по сравнению с бедными условиями. Переход к богатым условиям имеет слабый эффект. Все модели качественно воспроизводят данную тенденцию. Модели 4, 5 и 7 продемонстрировали

наилучшее количественное согласие. Измеренные в эксперименте и модельные значения пиковой мольной доли NO_2 в зависимости от φ представлены на рисунке 40г. Как и в случае давления 4 атм, протестированные Модели предсказывают разную зависимость пиковой концентрации NO_2 от φ .

3.4.2.2 Влияние давления

Для того, чтобы проанализировать влияние давления, из работы [83] были взяты данные, полученные при 1 атм. На рисунке 41 представлены измеренные в эксперименте, а также модельные значения, соответствующие мольной доле NO в зоне конечных продуктов горения в бедном, стехиометрическом и богатом пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, а также пиковая концентрация NO в богатом пламени в зависимости от давления.

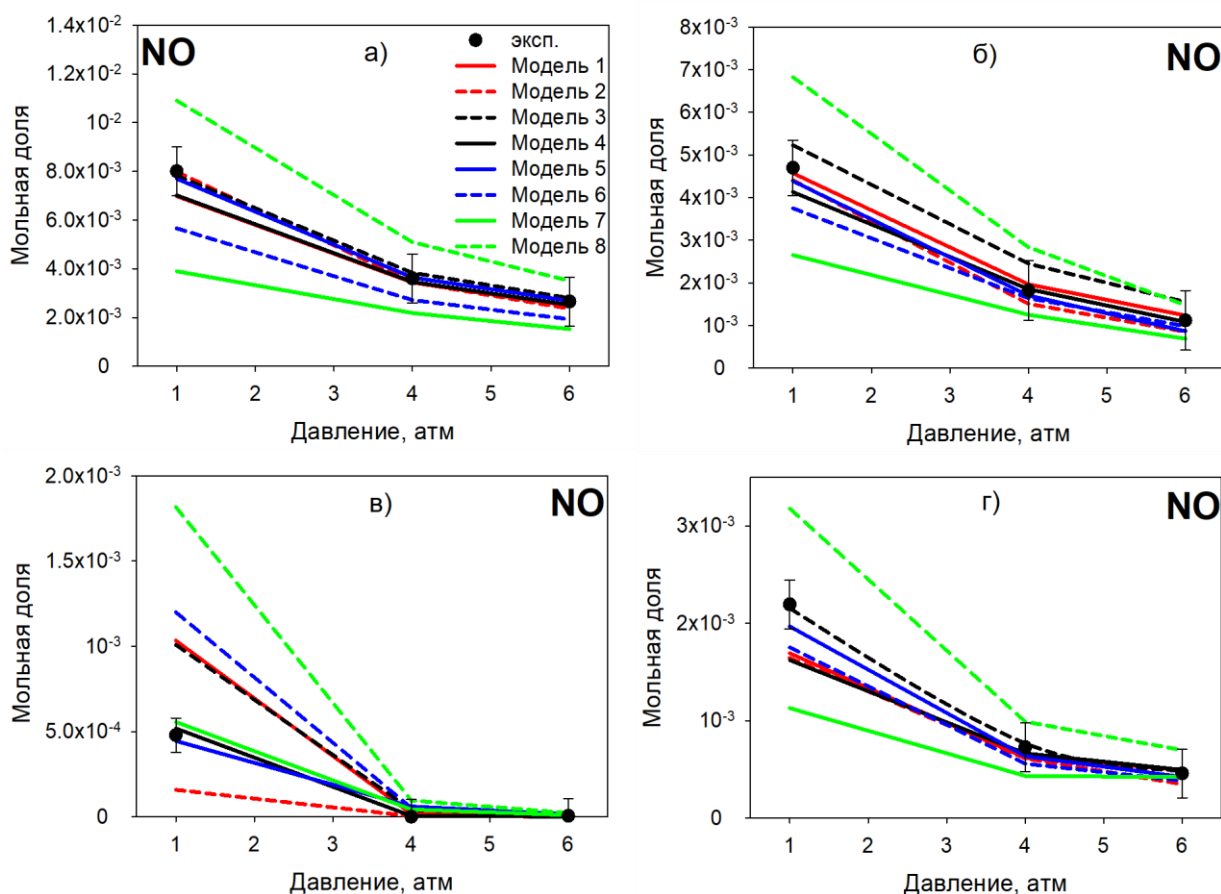


Рисунок 41. Экспериментальные и численные значения мольной доли NO в зоне конечных продуктов горения в бедных (а), стехиометрических (б) и богатых (в) пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$, $T_0=368\text{K}$), а также пиковой мольной доли NO в богатом пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (г) в зависимости от давления.

При давлении 1 атм концентрация NO в зоне конечных продуктов горения в бедном пламени составляет $\sim 8 \times 10^{-3}$. При 4-х атм концентрация NO оказывается примерно в два раза ниже, а при 6 атм мольная доля NO составляет $\sim 3 \times 10^{-3}$ (рисунок 41а). Согласно экспериментальным данным для стехиометрического пламени, концентрация NO в зоне

конечных продуктов горения при давлении 1 атм равна $\sim 5 \cdot 10^{-3}$. При 4 атм концентрация NO составляет $\sim 2 \cdot 10^{-3}$. При 6 атм концентрация NO в зоне конечных продуктов горения оказывается равной $\sim 1.5 \cdot 10^{-3}$ (рисунок 41б). На рисунке 41в приведены измеренные в экспериментах и рассчитанные значения мольной доли NO в зоне конечных продуктов горения в богатых пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в зависимости от давления. При атмосферном давлении концентрация NO в зоне конечных продуктов горения составляет $5 \cdot 10^{-4}$. При 4 атм концентрация NO снижается до величины $\sim 1.0 \cdot 10^{-6}$. Дальнейшее повышение давления не приводит к каким-либо существенным изменениям. Более того, как уже говорилось выше, минимальная концентрация, которую можно измерить при помощи масс-спектрометрической установки, составляет $\sim 10^{-5}$; по этой причине невозможно зарегистрировать существенное изменение меньших величин. На рисунке 41г представлены измеренные в эксперименте и модельные значения максимальной мольной доли NO в зависимости от величины давления в богатых пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. Согласно экспериментальным данным значение пиковой концентрации NO при атмосферном давлении составляет $\sim 2.2 \cdot 10^{-3}$. При 4 и 6 атм пиковая концентрация NO снижается до величин $8.0 \cdot 10^{-4}$ и $5.0 \cdot 10^{-4}$, соответственно. В целом, все Модели качественно воспроизводят наблюдаемую в эксперименте тенденцию снижения концентрации NO (как пиковой, так и в конечной зоне) при повышении давления. При этом наибольшие расхождения наблюдаются для Моделей 6, 7 и 8 в случае бедных и стехиометрических пламен и для Моделей 1, 2, 3, 6 и 7 для богатых.

Как уже было отмечено ранее, концентрация N_2O и NO_2 в зоне конечных продуктов горения оказывается незначительной, поэтому было проанализировано влияние давления только на пиковую концентрацию данных веществ. На рисунке 42 представлены экспериментально измеренные и рассчитанные значения пиковой концентрации N_2O в бедных, стехиометрических и богатых пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в зависимости от давления.

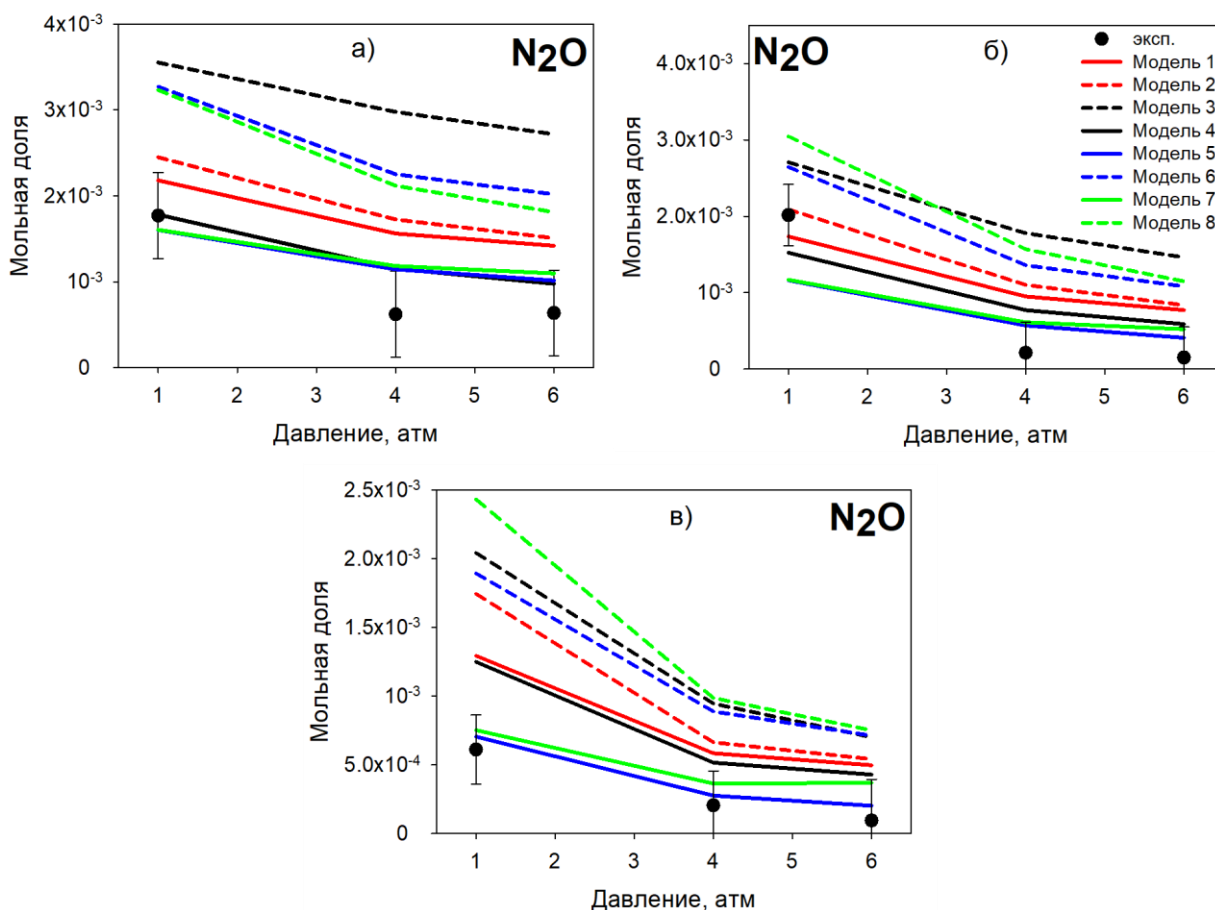


Рисунок 42. Экспериментальные и численные значения пиковой мольной доли N_2O в бедных (а), стехиометрических (б) и богатых (в) пламенах $NH_3/H_2/O_2/Ar$ ($NH_3/H_2=1/1$, $T_0=368K$) в зависимости от давления.

При 1 атм пиковая концентрация N_2O в бедном пламени составляет $\sim 1.8 \cdot 10^{-3}$. При 4 и 6 атм данная величина снижается примерно в три раза (рисунок 42а). Согласно рисунку 42б, пиковая концентрация N_2O в стехиометрическом пламени при 1 атм составляет $\sim 2.0 \cdot 10^{-3}$. При давлении 4 атм данное значение становится равным $\sim 2.5 \cdot 10^{-4}$. При 6 атм величина пиковой концентрации N_2O равна $\sim 2.0 \cdot 10^{-4}$. На рисунке 42в приведены экспериментальные значения пиковой концентрации N_2O в пламени богатой топливной смеси в зависимости от давления. При атмосферном давлении экспериментальное значение пиковой концентрации данного соединения составляет $\sim 6.0 \cdot 10^{-4}$. При 4 атм, пиковая концентрация N_2O уменьшается примерно в три раза. Дальнейшее повышение давления до 6 атм приводит к слабому изменению мольной доли N_2O . В целом, все модели качественно воспроизводят вид зависимости пиковой концентрации N_2O от давления.

На рисунке 43 показаны измеренные в эксперименте и расчетные значения пиковой концентрации NO_2 в бедных, стехиометрических и богатых пламенах $NH_3/H_2/O_2/Ar$ в зависимости от давления. Поскольку при 1 атм измерить профиль концентрации NO_2 не удалось, экспериментальные данные приведены только для давлений 4 и 6 атм.

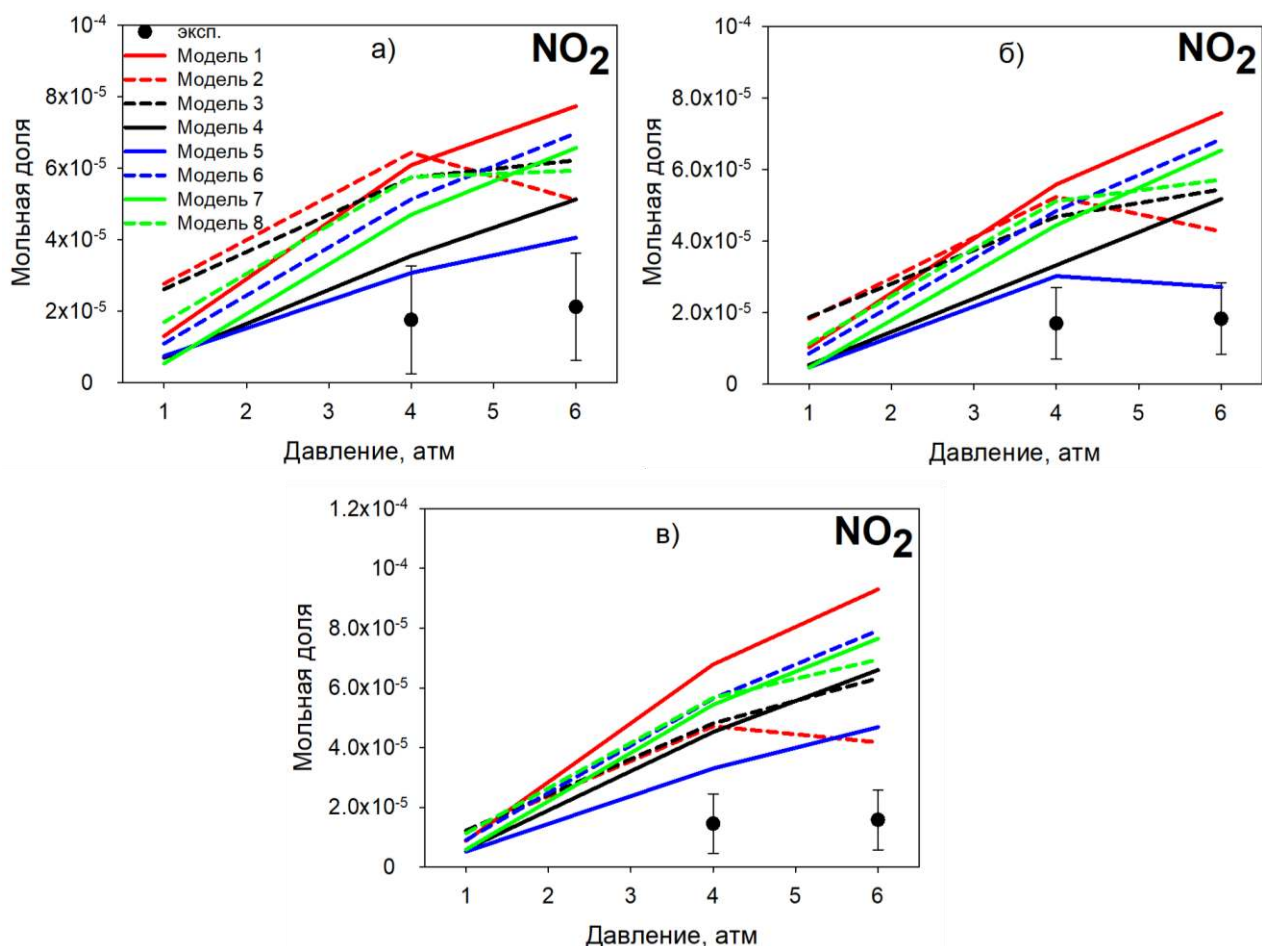


Рисунок 43. Экспериментальные и численные значения пиковой мольной доли NO_2 в бедных (а), стехиометрических (б) и богатых (в) пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$, $T_0=368\text{K}$) в зависимости от давления.

Экспериментальные данные показывают, что повышение давления от 4 до 6 атм приводит к некоторому повышению концентрации NO_2 . Как было отмечено ранее, значение максимальной концентрации NO_2 оказывается близким к пределу детектирования установки, использованной в данной работе, поэтому достаточно сложно сделать вывод о количественном согласии экспериментальных и численных данных. Тем не менее, стоит отметить, что Модели, использованные в данной работе, предсказывают различную зависимость пиковой концентрации NO_2 от давления.

Из приведенных данных видно, что в целях сокращения выбросов оксидов азота наиболее эффективными оказываются богатые условия, поскольку переход к таким условиям приводит к снижению концентрации NO (как пиковой, так и в конечной зоне), а также снижению пиковой концентрации N_2O . Несмотря на то, что в случае NO_2 переход к $\phi=1.2$ приводит к небольшому увеличению мольной доли данного соединения, пиковая концентрация NO_2 оказывается достаточно низкой. Что касается влияния давления, то его повышение также приводит к снижению концентрации NO (пиковой и в конечной зоне), а также к снижению пиковой концентрации N_2O . Повышение давления приводит к некоторому увеличению мольной доли

NO_2 , но, как уже говорилось ранее, даже пиковая концентрация данного соединения оказывается очень низкой.

Проведенный анализ показывает, что в случае NO наблюдается достаточно хорошее согласие экспериментальных и численных данных. Для N_2O и NO_2 имеют место большие расхождения между экспериментом и численными расчетами, в особенности для NO_2 . Поэтому в следующем разделе представлены расчетные данные для скоростей основных реакций образования N_2O и NO_2 . Для этого была использована Модель 4, поскольку именно она продемонстрировала хорошее согласие с широким набором экспериментальных данных, полученных в широком диапазоне условий.

3.4.2.3 Численный анализ путей образования N_2O и NO_2

Схема путей окисления аммиака и водорода с образованием воды и азота представлена на рисунке 44. Данная схема была составлена для стехиометрического пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 4 атм, поскольку данные величины давления и коэффициента избытка топлива являются промежуточными среди изучаемых условий.

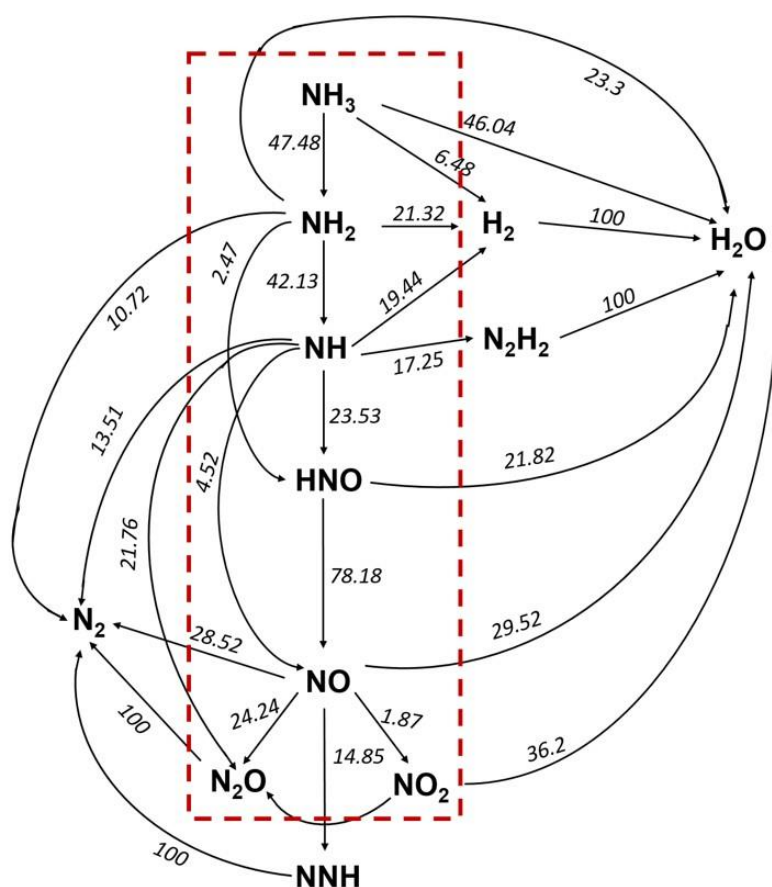


Рисунок 44. Основные пути окисления аммиака и водорода в пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$, $T_0=368\text{K}$, $p=4$ атм, $\varphi=1.0$).

Для определения основных реакций окисления топлив была использована Модель 4. Как можно видеть, водород является одним из продуктов окисления аммиака. Этот факт свидетельствует в пользу идеи о том, что водород, необходимый для улучшения характеристик горения аммиака может быть получен из самого аммиака. Водород в основном расходуется в реакциях, приводящих к образованию воды. Кроме того, водород является дополнительным источником радикалов, которые, в свою очередь, принимают участие в процессах расходования аммиака. Аммиак расходуется в реакциях с образованием оксидов азота, которые, в свою очередь, принимают участие в образовании H_2O и N_2 . Приведенные выше данные показывают, что одна из основных проблем предсказательной способности механизмов окисления аммиака связана с реакциями с участием NO_x . Поэтому, для выявления реакций, константы скоростей которых нуждаются в уточнении, был проведен более детальный анализ путей образования NO_x из молекулы аммиака. Данный анализ представлен ниже.

На рисунке 45а представлена схема основных путей образования N_2O и NO_2 из молекулы аммиака при различных значениях коэффициента избытка топлива и давлении 6 атм. Такое давление было выбрано для проведения детального анализа, поскольку среди изучаемых условий оно является самым высоким и, как следствие, близким к давлению в реальных двигателях. Анализ проводился при помощи Модели 4. Числа рядом со стрелками обозначают суммарный вклад реакций в образование того или иного вещества в пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ с определенным значением ϕ . Анализ проводился в зоне пламени, соответствующей максимальной скорости расходования аммиака.

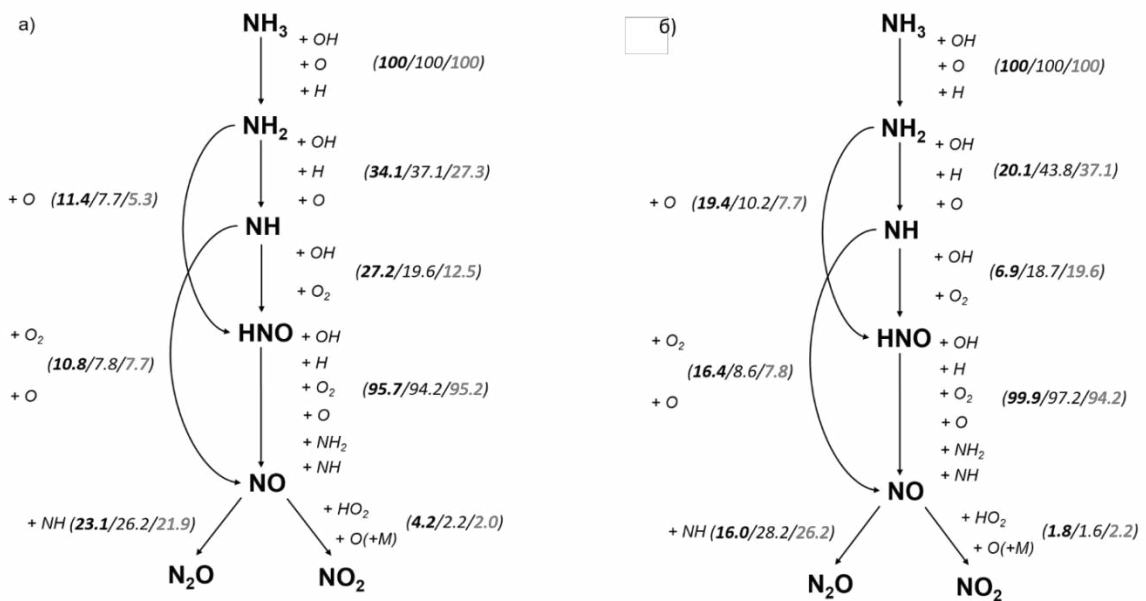


Рисунок 45. Реакции образования N_2O и NO_2 из молекулы аммиака в бедном/стехиометрическом/богатом пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 6 атм (а) и в стехиометрических пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлениях 1/4/6 атм (б). ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$, $T_0=368\text{K}$).

Из рисунка 45 видно, что N_2O и NO_2 в основном образуются в последовательности следующих реакций: 1) отрыв атома водорода радикалами OH , H и O с образованием NH_2 -радикала; 2) отрыв атома водорода от NH_2 радикалами OH , H и O с образованием NH -радикала или замена атома водорода на атом кислорода с образованием HNO ; 3) реакция NO с OH или O_2 с образованием HNO или с O_2 с образованием NO ; 4) образование NO в реакциях HNO с радикалами OH , H , O , NH_2 и NH или с молекулярным кислородом; 5) образование N_2O в реакции NO с NH ; 6) образование NO_2 из NO в реакциях с радикалами HO_2 и O . Далее будет представлено более детальное описание реакций, приводящих к образованию N_2O и NO_2 .

Первым шагом в процессе расходования аммиака являются его реакции с радикалами H , O и OH , в которых образуются радикалы NH_2 . Суммарный вклад данных реакций в полную скорость расходования аммиака составляет почти 100%. Величина вклада этих реакций практически не зависит от соотношения топливо/окислитель. Из NH_2 в реакциях с теми же радикалами (H , O и OH) образуются радикалы NH . Для этих реакций наблюдается некоторое отличие в величине вклада при изменении коэффициента избытка топлива, в частности, в богатых условиях вклад данных реакций уменьшается (27.3%) по сравнению с бедными (34.1%) и стехиометрическими (37.1%) условиями. Это может быть объяснено тем, что суммарная пиковая концентрация радикалов H , O и OH оказывается достаточно близкой в бедном и стехиометрическом пламенах ($1.22 \cdot 10^{-3}$ и $1.0 \cdot 10^{-3}$, соответственно), в то время как в богатых условиях данное значение составляет около $2.7 \cdot 10^{-4}$ (рисунок 38).

HNO образуется в реакции NH_2 с атомом кислорода. Вклад этой реакции, как и ожидается, уменьшается при переходе от бедного (11.4%) к богатому (5.3%) пламени, поскольку такой переход приводит к уменьшению концентрации атомарного кислорода в зоне реакций. Так, в бедном пламени максимальная концентрация O -радикалов составляет $\sim 2.5 \cdot 10^{-4}$, тогда как в богатом пламени данная величина оказывается меньше приблизительно на порядок ($\sim 2.0 \cdot 10^{-5}$). Еще одним каналом образования HNO являются реакции NH с OH или молекулярным кислородом. Суммарный вклад данных реакций уменьшается при увеличении коэффициента избытка топлива, поскольку в богатом пламени концентрация OH и доступного O_2 снижается. Например, изменение коэффициента избытка топлива от 0.8 до 1.2 приводит к уменьшению суммарного вклада данных реакций практически в два раза (с 27.2% до 12.5%).

NO образуется в реакциях NH -радикала с O или O_2 . Суммарный вклад данных реакций оказывается ниже в богатом пламени, поскольку, как и в предыдущем случае, концентрация O и доступного O_2 в бедном пламени выше по сравнению с богатым. NO образуется в основном в реакциях HNO с радикалами (H , O , OH , NH , NH_2) или с молекулярным кислородом, при этом

влияние коэффициента избытка топлива на суммарный вклад данных реакций оказывается незначительным. Так, его величина оказывается выше 90% для всех значений ϕ .

N_2O преимущественно образуется в реакции NO с NH , при этом вклад данной реакции в процесс расходования NO слабо меняется при увеличении коэффициента избытка топлива. Так, ее вклад составляет 23.1% в бедном пламени, 26.2% в стехиометрическом и 21.9% в богатом. Главными каналами образования NO_2 являются реакции NO с HO_2 и O . Нужно отметить, что суммарный вклад данных реакций в бедных условиях оказывается почти в два раза выше по сравнению со стехиометрическими и богатыми. Это также может быть объяснено более высокими концентрациями O и доступного O_2 в бедных пламенах. Так, суммарный вклад реакций образования NO_2 составляет 4.2% в бедном пламени, 2.2% в стехиометрическом и 2.0% в богатом.

На рисунке 45б представлены основные пути образования N_2O и NO_2 из молекулы аммиака в стехиометрических пламенах $NH_3/H_2/O_2/Ar$ при давлениях 1, 4 и 6 атм. Стехиометрические пламена были выбраны по той причине, что данная величина коэффициента избытка топлива является промежуточной для условий, которые изучаются в данной работе. Также, как и в случае рисунка 45а анализ проводился при помощи Модели 4. Числа возле стрелок соответствуют суммарному вкладу реакций в образование того или иного вещества при определенном давлении. Анализ скоростей реакций проводился в зоне пламени, в которой скорость расходования аммиака оказывается максимальной. Как можно видеть, изменение давления не приводит к изменению путей образования N_2O и NO_2 .

Как и в предыдущем случае, первым шагом в процессе распада аммиака является отрыв атома H с последующим образованием радикала NH_2 . Суммарный вклад данных реакций в процесс расходования аммиака составляет почти 100%. Таким образом, имеет место практически полное превращение аммиака в радикал NH_2 . Далее из NH_2 образуются либо NH , либо HNO . NH образуется из NH_2 в реакциях последнего с радикалами H , O и OH ; суммарный вклад данных реакций возрастает приблизительно в два раза при переходе от атмосферного давления к 4 атм и незначительно изменяется при дальнейшем повышении давления до 6 атм. HNO образуется главным образом в реакции NH_2 с радикалом O . При атмосферном давлении, вклад данного канала в образование HNO оказывается в два раза выше по сравнению с пламенем при 4 атм, тогда как дальнейшее изменение давления до 6 атм имеет слабо выраженный эффект. NH главным образом расходуется в реакциях с OH и O_2 с образованием HNO . Увеличение давления приводит к двух-трехкратному (с 6.9% при 1 атм до 18.7% при 4 атм и 19.6% при 6 атм) увеличению суммарного вклада этих каналов в процесс расходования NH . NO образуется в реакциях NH с O_2 и O . Повышение давления, напротив, приводит к тому, что важность данных

реакций уменьшается. Так, вклад данных путей при атмосферном давлении составляет 16.4%, тогда как при 4 и 6 атм – всего 8.6% и 7.8%, соответственно. Согласно схеме, приведенной выше, HNO главным образом расходуется в реакциях с радикалами H, O, OH, NH₂, NH, а также в реакции с участием O₂, что приводит к образованию NO. Величина суммарного вклада этих реакций имеет слабую зависимость от давления и составляет более 90% для всех значений давления. N₂O образуется в результате реакции NO с радикалами NH; данный канал расходования NO становится более важным при повышении давления. Так, при 1 атм вклад данной реакции составляет 16%, тогда как при 4 атм данная величина повышается до 28.2%. Эффект дальнейшего повышения давления оказывается слабым, а именно вклад данной реакции при 6 атм равен 26.2%. Главными каналами образования NO₂ являются реакции NO с HO₂ или O радикалами, при этом нужно отметить, что суммарный вклад данных реакций слабо меняется при повышении давления. Как можно видеть из схемы, приведенной на рисунке 45б суммарный вклад данных реакций составляет 1.8% при 1 атм, 1.6% при 4 атм и 2.2% при 6 атм.

Данные по структуре пламени (рисунки 33, 37) показывают, что профиль концентрации NO очень хорошо описывается Моделью 4, в то время как для N₂O наблюдаются большие расхождения экспериментальных и численных данных. В случае же NO₂ расхождения оказываются ещё больше по сравнению с N₂O. Анализ путей образования N₂O и NO₂ позволил сделать вывод о том, что данные соединения образуются из аммиака преимущественно через образование NO. Следовательно, чтобы улучшить согласие экспериментальных и численных данных для N₂O и NO₂ необходимо особое внимание уделить реакциям их образования из NO. Более того, из схем, представленных на рисунке 45 видно, что вклад реакций образования N₂O из NO составляет не более 30% от суммарной скорости расходования NO, а для NO₂ данный вклад оказывается не более 5%. Таким образом, можно сделать вывод, что изменение констант скоростей реакций образования N₂O и NO₂ из NO (с учетом известной точности их измерения или оценки) не будет оказывать существенного влияния на согласие экспериментальных и численных данных для профилей концентрации NO. Пример численного моделирования при помощи модифицированной Модели 4 представлен на рисунках 1-13 в приложении. Как уже было отмечено ранее, N₂O образуется из NO в ходе реакции NO+NH=N₂O+H; в свою очередь NO₂ образуется в реакциях NO+HO₂=NO₂+OH и NO+O(+M)=NO₂(+M). В модифицированной Модели 4 предэкспоненциальные множители констант скоростей реакций NO+NH=N₂O+H и NO+O(+M)=NO₂(+M) были уменьшены в 2 раза, а в случае реакции NO+HO₂=NO₂+OH – в 1.4 раза, согласно рекомендациям, приведенным в работе Боулча [29].

Однако, как можно видеть из приведенных данных, такое изменение констант скоростей не позволяет достичь достаточно хорошего (не превышающего погрешность эксперимента)

согласия экспериментальных и численных данных, в частности, для профилей концентрации NO_2 . Поэтому для улучшения согласия экспериментальных и численных данных необходимо уменьшить константы скоростей основных реакций образования N_2O и NO_2 в большее количество раз. Примеры расчетов при помощи Модели 4, в которой предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции $\text{NO}+\text{HO}_2=\text{NO}_2+\text{OH}$ был уменьшен в два раза, приведены на рисунках 14-25 в приложении. Такая модификация Модели 4 позволяет достичь лучшего согласия экспериментальных и численных данных в части описания профилей концентрации N_2O и NO_2 .

В рамках данной работы был также проведен анализ констант скоростей ключевых реакций образования N_2O и NO_2 из NO , входящих во все протестированные современные механизмы. Аррениусовские параметры констант скоростей реакций $\text{NO}+\text{NH}=\text{N}_2\text{O}+\text{H}$, $\text{NO}+\text{HO}_2=\text{NO}_2+\text{OH}$, $\text{NO}+\text{O}(\text{+M})=\text{NO}_2(\text{+M})$ приведены в таблицах 5-7.

Таблица 5. Аррениусовские параметры констант скорости реакции $\text{NO}+\text{NH}=\text{N}_2\text{O}+\text{H}$.

$\text{NO}+\text{NH}=\text{N}_2\text{O}+\text{H}$	A	n	E
Модель 1	2.7E+15	-0.78	20
Модель 2	2.90E+14	-0.4	0.0
Модель 3 (обратная)	6.70E+22	-2.16	37155
Модель 4	2.70E+15	-0.78	20
Модель 5	2.90E+14	-0.4	0.0
	-2.20E+13	-0.23	0.0
Модель 6	5.33E+12	0.026	-2893.9
Модель 7	2.90E+14	-0.4	0.0
Модель 8 (обратная)	7.34E+20	-1.55	36940

Таблица 6. Аррениусовские параметры констант скорости реакции $\text{NO}+\text{HO}_2=\text{NO}_2+\text{OH}$.

NO+HO₂=NO₂+OH	A	n	E
Модель 1	2.10E+12	0	-497
Модель 2	2.11E+12	0	-480
Модель 3 (обратная)	1.81E+13	0	6676
Модель 4	2.10E+12	0	-480
Модель 5	2.10E+12	0	-480
Модель 6	2.11E+12	0	-480
Модель 7	2.10E+12	0	-480
Модель 8	2.05E+12	0	-497

Таблица 7. Аррениусовские параметры констант скорости реакции $\text{NO}+\text{O}(+\text{M})=\text{NO}_2(+\text{M})$.

NO+O(+M)=NO₂(+M)	A	n	E
Модель 1	1.30E+15	-0.75	0.0
Модель 2	1.06E+20	-1.41	0.0
Модель 3	1.30E+15	-0.75	0.0
Модель 4	2.95E+14	-0.4	0.0
Модель 5	1.30E+15	-0.75	0.0
Модель 6	1.30E+15	-0.75	0.0
Модель 7	2.95E+14	-0.4	0.0
Модель 8	2.95E+14	-0.4	0.0

Единицы: A – моль, см, с, К; E – кал/моль

На рисунке 46 показана температурная зависимость констант скоростей этих реакций в Аррениусовских координатах. На этом рисунке также приведены графики, соответствующие константам скорости, полученным при помощи уменьшения предэкспоненциальных множителей вручную.

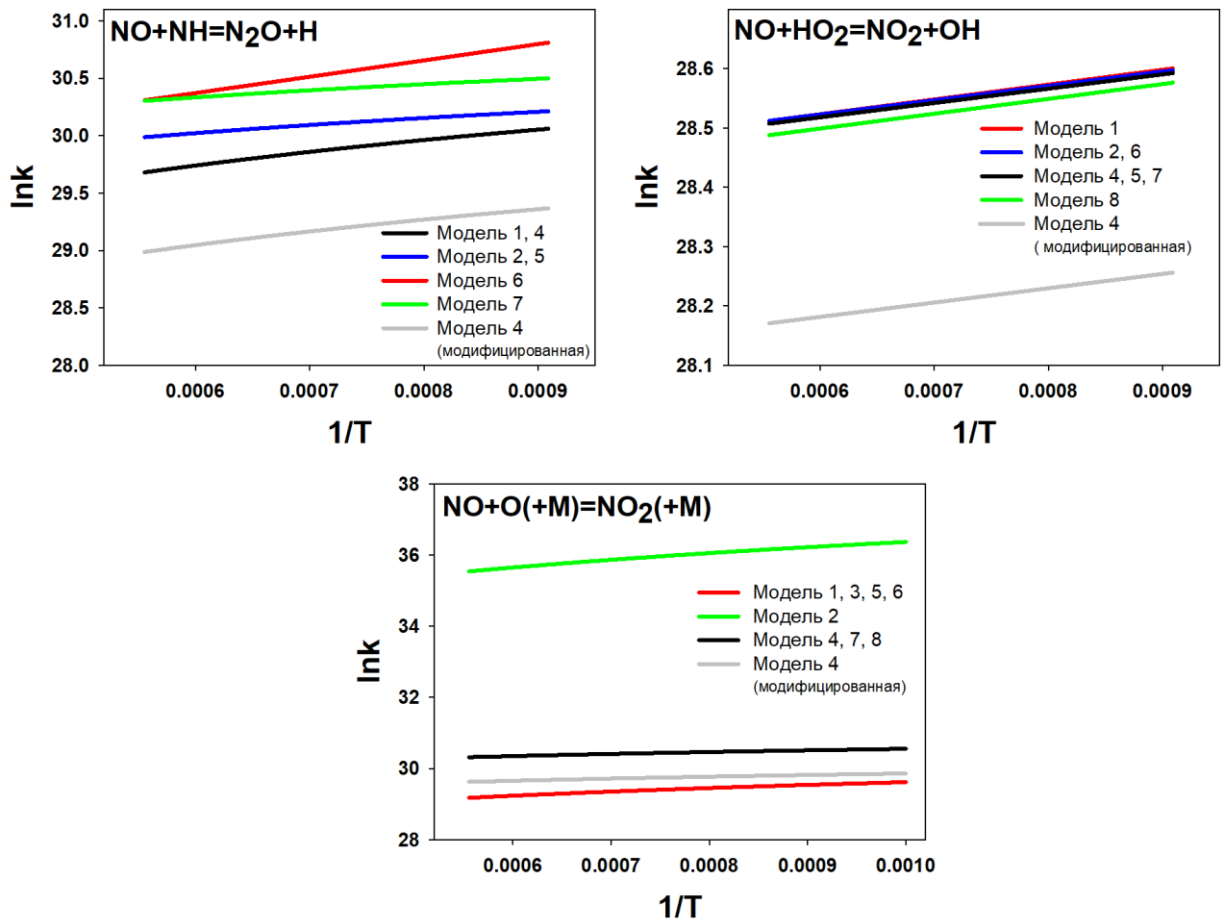


Рисунок 46. Зависимость констант скоростей реакций $\text{NO} + \text{NH} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$, $\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$, $\text{NO} + \text{O} (+\text{M}) = \text{NO}_2 (+\text{M})$ от температуры в Аррениусовских координатах.

Как можно видеть, для реакций $\text{NO} + \text{NH} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$ и $\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$ прямые, соответствующие модифицированным константам скоростей находятся ниже тех, которые были взяты из механизмов, протестированных в данной работе. Таким образом, включение (замена) какой-либо из этих констант скорости в механизм не приведет к существенному улучшению согласия экспериментальных и численных данных, полученных для профилей концентрации N_2O и NO_2 . Для реакции же $\text{NO} + \text{O} (+\text{M}) = \text{NO}_2 (+\text{M})$, напротив, имеются константы скоростей, значения которых лежат ниже той, которая соответствует модифицированной константе скорости. В этой связи был проведен тестовый расчет с помощью Модели 4, в которой константа скорости реакции была взята из Моделей 1, 3, 5, 6 (в данных Моделях она оказывается одинаковой). В качестве примера для тестового расчета было взято стехиометрическое пламя $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2 = 1/1$) при давлении 4 атм. Для краткости, на рисунке 26 в приложении представлены результаты только

для NO, N₂O и NO₂. Эти данные показывают, что для профиля концентрации NO наблюдается слабое изменение в зоне конечных продуктов. Для N₂O, как и ожидается, эффект практически отсутствует. Для NO₂ изменение пиковой концентрации составляет не более 2%. Следовательно, такая модификация Модели 4 не приводит к существенному улучшению согласия экспериментальных и численных данных для профилей концентрации N₂O и NO₂. Таким образом, можно сделать вывод о том, что механизм реакций с участием азотсодержащих соединений в Модели 4, как и для всех остальных Моделей, требует дополнительного уточнения.

3.4.3 Выводы по разделу

1) В рамках данной работы были получены новые экспериментальные данные по структуре пламен NH₃/H₂/O₂/Ar при давлениях 4 и 6 атм.

2) Были протестированы 8 современных детальных механизмов окисления аммиака.

3) Экспериментальные и расчетные результаты показали, что среди соединений, содержащих азот, в значительном количестве в зоне конечных продуктов присутствуют только N₂ и NO, при этом мольная доля N₂O и NO₂ оказывается низкой.

4) Было также установлено, что переход к смесям с 20% избытком топлива снижает концентрацию NO в зоне конечных продуктов, а также максимальную мольную долю NO и N₂O в зоне основных химических превращений. Повышение давления от 1 до 6 атм также приводит к снижению концентрации NO в зоне конечных продуктов горения, а также к снижению пиковой концентрации NO и N₂O.

5) Что касается зависимости концентрации NO от давления и стехиометрического коэффициента, наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных и численных данных. В случае же N₂O имеют место большие расхождения. При этом наибольшие расхождения наблюдаются для NO₂.

6) Численный анализ путей образования N₂O и NO₂ показал, что данные соединения образуются в основном из NO. Вклад реакций образования N₂O в полную скорость расходования NO составляет не более 30%, тогда как вклад реакций, приводящих к образованию NO₂ – не более 5%. Следовательно, для обеспечения лучшего согласия экспериментальных и численных данных для профилей концентрации N₂O и NO₂ необходимо уточнение констант скоростей реакций с участием NO. Кроме того, необходимы дополнительные исследования химических реакций с участием NO₂.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) При помощи изотермического реактора струйного перемешивания экспериментально измерены профили концентрации веществ, образующихся при окислении смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ в зависимости от температуры реактора.

2) Получены экспериментальные данные по скорости распространения пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при 1 атм, а также данные по структуре пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 1, 4 и 6 атм.

3) Для всех изученных в работе систем проведено численное моделирование при помощи 8-ми современных детальных химико-кинетических механизмов, взятых из литературы. Установлено, что Модель 4 [60] обладает наилучшей предсказательной способностью.

4) Показано, что добавка 30% водорода к аммиаку приводит к снижению температуры начала окисления последнего на 250 К. Причина данного эффекта заключается в том, что добавляемый водород является дополнительным источником радикалов, принимающих участие в реакциях расходования аммиака.

5) Показано, что в целях снижения концентрации NO и N_2O , которые образуются при горении аммиака, наиболее эффективными являются богатые смеси. Повышение давления также приводит к уменьшению концентрации этих веществ.

6) Проведен численный анализ скоростей реакций расходования аммиака в изученных пламенах. С его помощью определены основные пути образования оксидов азота в условиях горения пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

7) Проведено численное моделирование скорости горения пламен смесей аммиак/водород/воздух с различным соотношением NH_3/H_2 и различного стехиометрического состава. На его основе было показано, что приемлемая скорость горения таких пламен достигается при соотношении $\text{NH}_3/\text{H}_2 \approx 50/50$ для бедной смеси и $\approx 55/45$ для стехиометрической и богатой. При этом минимальная концентрация NO в зоне конечных продуктов наблюдалась для смеси с $\varphi=1.2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li, B. Measurements of NO Concentration in NH₃-Doped CH₄+air Flames Using Saturated Laser-Induced Fluorescence and Probe Sampling / B. Li, Y. He, Z. Li, A.A. Konnov // *Combustion and Flame*. – 2013. – Vol. 160. – № 1. – P. 40-46.
2. Okafor, E. C. Experimental and Numerical Study of the Laminar Burning Velocity of CH₄-NH₃-Air Premixed Flames / E.C. Okafor, Y. Naito, S. Colson, A. Ichikawa, T. Kudo, A. Hayakawa, H. Kobayashi // *Combustion and Flame*. - 2018. – Vol. 187. – P. 185-198.
3. Sordakis, K. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols / K. Sordakis, C. Tang, L.K. Vogt, H. Junge, P.J. Dyson, M. Beller, G. Laurenczy // *Chemical Reviews*. – 2018. – Vol. 118. – № 2. – P. 372-433.
4. Zakaznov, V. F. Determination of Normal Flame Velocity and Critical Diameter of Flame Extinction in Ammonia-Air Mixture / V.F. Zakaznov, L.A. Kursheva, Z.I. Fedina // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 1978. – Vol. 14. – № 6. – P. 710-713.
5. Ronney, P. D. Effect of Chemistry and Transport Properties on Near-Limit Flames at Microgravity // *Combustion Science and Technology*. – 1988. – Vol. 59. – № 1-3. – P.123-141.
6. Takizawa, K. Burning Velocity Measurements of Nitrogen-Containing Compounds / K. Takizawa, A. Takahashi, K. Tokuhashi, S. Kondo, A. Sekiya // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 155. – № 1. – P. 144-152.
7. Duynslaegher, C. Ammonia Combustion at Elevated Pressure and Temperature Conditions / C. Duynslaegher, H. Jeanmart, J. Vandooren // *Fuel*. – 2010. – Vol. 89. – № 11. – P. 3540-3545.
8. Konnov, A.A. Development and Validation of a Detailed Reaction Mechanism for the Combustion of Small Hydrocarbons // In Proceedings of the 28-Th Symposium (Int.) on Combustion, Edinburgh. – 2000 [Abstract Symposium Paper: 317].
9. Hayakawa, A. Laminar Burning Velocity and Markstein Length of Ammonia/Air Premixed Flames at Various Pressures / A. Hayakawa, T. Goto, R. Mimoto, Y. Arakawa, T. Kudo, H. Kobayashi // *Fuel*. – 2015. – Vol. 159. – P. 98-106.
10. Li, J. Numerical Study on Effect of Oxygen Content in Combustion Air on Ammonia Combustion / J. Li, H. Huang, N. Kobayashi, Z. He, Y. Osaka, T. Zeng // *Energy*. – 2015. – Vol. 93. – P. 2053-2068.
11. Miller, J. A. Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion / J.A. Miller, C.T. Bowman // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 1989. – Vol. 15. – №. 4. – P. 287-338.
12. Duynslaegher, C. Modeling of Ammonia Combustion at Low Pressure / C. Duynslaegher, F. Contino, J. Vandooren, H. Jeanmart // *Combustion and Flame*. – 2012. – Vol. 159. – № 9. – P. 2799-2805.

13. Duynslaegher, C. Flame Structure Studies of Premixed Ammonia/Hydrogen/Oxygen/Argon Flames: Experimental and Numerical Investigation / C. Duynslaegher, H. Jeanmart, J. Vandooren // Proceedings of the Combustion Institute. – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 1277-1284.
14. Mei, B. Experimental and Kinetic Modeling Investigation on the Laminar Flame Propagation of Ammonia under Oxygen Enrichment and Elevated Pressure Conditions / B. Mei, X. Zhang, S. Ma, M. Cui, H. Guo, Z. Cao, Y. Li // Combustion and Flame. – 2019. – Vol. 210. – P. 236-246.
15. Lee, J.H. Studies on Properties of Laminar Premixed Hydrogen-Added Ammonia/Air Flames for Hydrogen Production / J.H. Lee, J.H. Kim, J.H. Park, O.C. Kwon // International Journal of Hydrogen Energy. - 2010. – Vol. 35. – № 3. – P. 1054-1064.
16. Lee, J.-B. Effects of Ammonia Substitution on Hydrogen/Air Flame Propagation and Emissions / J.-B. Lee, S.-I. Lee, O.C. Kwon // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – P. 11332-11341.
17. Kumar, P. Experimental and Modeling Study of Chemical-Kinetics Mechanisms for H₂–NH₃–Air Mixtures in Laminar Premixed Jet Flames / P. Kumar, T.R. Meyer // Fuel. – 2013. - Vol. 108. – P. 166–176.
18. Smith, G.P. GRI Mech 3.0. Gas Research Institute /G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner, Jr., V.V. Lissianski, Z. Qin // http://combustion.berkeley.edu/gri_mech/version30/text30.html.
19. Tian, Z. An Experimental and Kinetic Modeling Study of Premixed NH₃/CH₄/O₂/Ar Flames at Low Pressure / Z. Tian, Y. Li, L. Zhang, P. Glarborg, F. Qi // Combustion and Flame. – 2009. – Vol. 156. – № 7. – P. 1413-1426.
20. Konnov, A.A. Implementation of the NCN Pathway of Prompt-NO Formation in the Detailed Reaction Mechanism // Combustion and Flame. – 2009. – Vol. 156. – № 11. – P. 2093-2105.
21. Li, J. Study on Using Hydrogen and Ammonia as Fuels: Combustion Characteristics and NO_x Formation / J. Li, H. Huang, N. Kobayashi, Z. He, Y. Nagai // International Journal of Energy Research. – 2014. – Vol. 38. – №9 – P. 1214 -1223.
22. Ichikawa, A. Laminar Burning Velocity and Markstein Length of Ammonia/Hydrogen/Air Premixed Flames at Elevated Pressures / A. Ichikawa, A. Hayakawa, Y. Kitagawa, K.D.K.A. Somarathne, T. Kudo, H. Kobayashi // International Journal of Hydrogen Energy. - 2015. – Vol. 40. – № 30. – P. 9570-9578.
23. Lhuillier, C. Experimental Investigation on Laminar Burning Velocities of Ammonia/Hydrogen/Air Mixtures at Elevated Temperatures / C. Lhuillier, P. Brequigny, N. Lamoureux, F. Contino, C. Mounaïm-Rousselle // Fuel. – 2020. – Vol. 263. – 116653.

24. Tsang, W. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds / W. Tsang, R.F. Hampson // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. - 1986. - Vol. 15. - № 3. - P. 1087-1279.
25. Lindstedt, R. P. Detailed Kinetic Modelling of Chemistry and Temperature Effects on Ammonia Oxidation / R.P. Lindstedt, F.C. Lockwood, M.A. Selim // *Combustion Science and Technology*. - 1994. - Vol. 99. - № 4-6. - P. 253-276.
26. Song, Y. Ammonia Oxidation at High Pressure and Intermediate Temperatures / Y. Song, H. Hashemi, J.M. Christensen, C. Zou, P. Marshall, P. Glarborg // *Fuel*. - 2016. - Vol. 181. - P. 358-365.
27. Klippenstein, S. J. The Role of NNH in NO Formation and Control / S.J. Klippenstein, L.B. Harding, P. Glarborg, J.A. Miller // *Combustion and Flame*. - 2011. - Vol. 158. - № 4. - P. 774-789.
28. Shrestha, K. P. Detailed Kinetic Mechanism for the Oxidation of Ammonia Including the Formation and Reduction of Nitrogen Oxides / K.P. Shrestha, L. Seidel, T. Zeuch, F. Mauss // *Energy and Fuels*. - 2018. - Vol. 32. - № 10. - P. 10202-10217.
29. Baulch, D. L. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II / D.L. Baulch, C.T. Bowman, C.J. Cobos, R.A. Cox, Th. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R.W. Walker, J. Warnatz // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. - 2005. - Vol. 34. - № 3. - P.757-1397.
30. Lamoureux, N. Modeling of NO Formation in Low Pressure Premixed Flames / N. Lamoureux, H.E. Merhubi, L. Pillier, S. de Persis, P. Desgroux // *Combustion and Flame*. - 2016. - Vol. 163. - P. 557-575.
31. Otomo, J. Chemical Kinetic Modeling of Ammonia Oxidation with Improved Reaction Mechanism for Ammonia/Air and Ammonia/Hydrogen/Air Combustion / J. Otomo, M. Koshi, T. Mitsumori, H. Iwasaki, K. Yamada // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2018. - Vol. 43. - № 5. - P. 3004-3014.
32. Jiang, Y. An Updated Short Chemical-Kinetic Nitrogen Mechanism for Carbon-Free Combustion Applications / Y. Jiang, A. Gruber, K. Seshadri, F. Williams // *International Journal of Energy Research*. - 2020. - Vol. 44. - № 2. - P. 795-810.
33. Petrova, M.V. Small Detailed Chemical-Kinetic Mechanism for Hydrocarbon Combustion / M.V. Petrova, F.A. Williams // *Combustion and Flame*. - 2006. - Vol. 144. - № 3. - P. 526-544.
34. da Rocha, R. C. Chemical Kinetic Modelling of Ammonia/Hydrogen/Air Ignition, Premixed Flame Propagation and NO Emission / R.C. da Rocha, M. Costa, X.-S. Bai // *Fuel*. - 2019. - Vol. 246. - P. 24-33.
35. Mendiara, T. Ammonia Chemistry in Oxy-Fuel Combustion of Methane / T. Mendiara, P. Glarborg // *Combustion and Flame*. - 2009. - Vol. 156. - № 10. - P. 1937-1949.

36. Dagaut, P. The Oxidation of Hydrogen Cyanide and Related Chemistry / P. Dagaut, P. Glarborg, M.U. Alzueta // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2008. – Vol. 34. – №1. – P. 1-46.
37. Mathieu, O. Experimental and Modeling Study on the High-Temperature Oxidation of Ammonia and Related NO_x Chemistry / O. Mathieu, E.L. Petersen // *Combustion and Flame*. – 2015. – Vol. 162. – № 3. – P. 554-570.
38. Glarborg, P. Modeling Nitrogen Chemistry in Combustion / P. Glarborg, J.A. Miller, B. Ruscic, S.J. Klippenstein // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2018. – Vol. 67. – P. 31-68.
39. Mei, B. Enhancement of Ammonia Combustion with Partial Fuel Cracking Strategy: Laminar Flame Propagation and Kinetic Modeling Investigation of NH₃/H₂/N₂/Air Mixtures up to 10 Atm / B. Mei, J. Zhang, X. Shi, Z. Xi, Y. Li // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 231. – 111472.
40. Mei, B. Exploration on Laminar Flame Propagation of Ammonia and Syngas Mixtures up to 10 Atm / B. Mei, S. Ma, Y. Zhang, X. Zhang, W. Li, Y. Li // *Combustion and Flame*. – Flame 2020. – Vol. 220. – P. 368-377.
41. Stagni, A. An Experimental, Theoretical and Kinetic-Modeling Study of the Gas-Phase Oxidation of Ammonia / A. Stagni, C. Cavallotti, S. Arunthanayothin, Y. Song, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, T. Faravelli // *Reaction Chemistry & Engineering Journal* - 2020. – Vol. 5. – P. 696-711.
42. Miller, J.A. The Reactions of Imidogen with Nitric Oxide and Molecular Oxygen / J.A. Miller, C.F. Melius // *Twenty-Fourth Symposium on Combustion*. – 1992. – Vol. 24. – № 1. – P. 719-726.
43. Sumathi, R. Theoretical Study of the H₂ + NO and Related Reactions of [H₂NO] Isomers / R. Sumathi, D. Sengupta, M.T. Nguyen // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – Vol. 102. – № 18. – P. 3175-3183.
44. Hashemi, H. Hydrogen Oxidation at High Pressure and Intermediate Temperatures: Experiments and Kinetic Modeling / H. Hashemi, J.M. Christensen, S. Gersen, P. Glarborg // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2015. – Vol. 35. – № 1. – P. 553-560.
45. Varga, T. Development of a Joint Hydrogen and Syngas Combustion Mechanism Based on an Optimization Approach / T. Varga, C. Olm, T. Nagy, I. Gy. Zsély, É. Valkó, R. Pálvölgyi, H.J. Curran, T. Turányi // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2016. – Vol. 48. – № 8. – P. 407-422.
46. Shrestha, K.P. An Experimental and Modeling Study of Ammonia with Enriched Oxygen Content and Ammonia/Hydrogen Laminar Flame Speed at Elevated Pressure and Temperature / K.P. Shrestha, C. Lhuillier, A.A. Barbosa, P. Brequigny, F. Contino, C. Mounaïm-Rousselle, L. Seidel, F. Mauss // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2021. – Vol. 38. – № 2. – P. 2163-2174.

47. Bertolino, A. An Evolutionary, Data-Driven Approach for Mechanism Optimization: Theory and Application to Ammonia Combustion / A. Bertolino, M. Fürst, A. Stagni, A. Frassoldati, M. Pelucchi, C. Cavallotti, T. Faravelli, A. Parente // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 229. – P. 1113-1136.
48. Davidson, D.F. A Pyrolysis Mechanism for Ammonia / D.F. Davidson, K. Kohse-Höinghaus, A.Y. Chang, R.K. Hanson // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1990. – Vol. 22. – P. 513-535.
49. Shu, B. A Shock Tube and Modeling Study on the Autoignition Properties of Ammonia at Intermediate Temperatures / B. Shu, S.K. Vallabhuni, X. He, G. Issayev, K. Moshhammer, A. Farooq, R.X. Fernandes // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37. – № 1. – P. 205-211.
50. He, X. Auto-Ignition Kinetics of Ammonia and Ammonia/Hydrogen Mixtures at Intermediate Temperatures and High Pressures / X. He, B. Shu, D. Nascimento, K. Moshhammer, M. Costa, R.X. Fernandes // *Combustion and Flame*. – 2019. – Vol. 206. – P. 189-200.
51. Pochet, M. Experimental and Numerical Study, under LTC Conditions, of Ammonia Ignition Delay with and without Hydrogen Addition / M. Pochet, V. Dias, B. Moreau, F. Foucher, H. Jeanmart, F. Contino // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37. – № 1. – P. 621-629.
52. Han, X. An Experimental and Kinetic Modeling Study on the Laminar Burning Velocity of $\text{NH}_3+\text{N}_2\text{O}+\text{air}$ Flames / X. Han, M. Lubrano Lavadera, A.A. Konnov // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 228. – P. 13-28.
53. Coppens, F.H.V. The Effects of Composition on Burning Velocity and Nitric Oxide Formation in Laminar Premixed Flames of $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ / F.H.V. Coppens, J. De Ruyck, A.A. Konnov // *Combustion and Flame*. – 2007. – Vol. 149. – № 4. – P. 409-417.
54. Brackmann, C. Structure of Premixed Ammonia + Air Flames at Atmospheric Pressure: Laser Diagnostics and Kinetic Modeling / C. Brackmann, V.A. Alekseev, B. Zhou, E. Nordström, P.-E. Bengtsson, Z. Li, M. Aldén, A.A. Konnov // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 163. – P. 370-381.
55. Shmakov, A.G. Formation and Consumption of NO in $\text{H}_2+\text{O}_2+\text{N}_2$ Flames Doped with NO or NH_3 at Atmospheric Pressure / A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev, I.V. Rybitskaya, A.A. Chernov, D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, A.A. Konnov // *Combustion and Flame*. – 2010. – Vol. 157. – № 3. – P. 556-565.
56. Sabia, P. Ammonia Oxidation Features in a Jet Stirred Flow Reactor. The Role of NH_2 Chemistry / P. Sabia, M.V. Manna, A. Cavaliere, R. Ragucci, M. de Joannon // *Fuel*. – 2020. – Vol. 276. – P. 118054.
57. Nakamura, H. Kinetic Modeling of Ammonia/Air Weak Flames in a Micro Flow Reactor with a Controlled Temperature Profile / H. Nakamura, S. Hasegawa, T. Tezuka // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 185. – P. 16-27.

58. Konnov, A.A. Kinetic Modeling of the Thermal Decomposition of Ammonia / A.A. Konnov, J.D. Ruyck // *Combustion Science and Technology*. – 2000. – Vol. 152. – № 1. – P. 23-37.
59. Zhang, Y. Assessing the Predictions of a NO_x Kinetic Mechanism on Recent Hydrogen and Syngas Experimental Data / Y. Zhang, O. Mathieu, E.L. Petersen, G. Bourque, H.J. Curran // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 182. – P. 122-141.
60. Zhang, X. Combustion Chemistry of Ammonia/Hydrogen Mixtures: Jet-Stirred Reactor Measurements and Comprehensive Kinetic Modeling / X. Zhang, S.P. Moosakutty, R.P. Rajan, M. Younes, S.M. Sarathy // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 234. – 111653.
61. Dayma, G. Effects of Air Contamination on the Combustion of Hydrogen—Effect of NO and NO₂ addition on hydrogen ignition and oxidation kinetics / G. Dayma, P. Dagaut // *Combustion Science and Technology*. – 2006. – Vol. 178. – № 10–11. – P. 1999-2024.
62. Dagaut, P. On the Oxidation of Ammonia and Mutual Sensitization of the Oxidation of No and Ammonia: Experimental and Kinetic Modeling / P. Dagaut // *Combustion Science and Technology*. – 2022. – Vol. 194. – № 1. – P. 117-129.
63. Rota, R. Experimental Study and Kinetic Modelling of Nitric Oxide Reduction with Ammonia / R. Rota, D. Antos, E.F. Zanoelo, S. Carra // *Combustion Science and Technology* 2001. – Vol. 163. – № 1. – P. 25-47.
64. Mueller, M.A. Flow Reactor Studies and Kinetic Modeling of the H₂/O₂ Reaction / M.A. Mueller, T.J. Kim, R.A. Yetter, F.L. Dryer // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1999. – Vol. 31. – № 2. – P. 113-125.
65. Kasuya, F. The Thermal DeNO_x Process: Influence of Partial Pressures and Temperature / F. Kasuya, P. Glarborg, J.E. Johnsson, K. Dam-Johansen // *Chemical Engineering Science*. – 1995. – Vol. 50. – № 9. – P. 1455-1466.
66. Glarborg, P. The Reaction of Ammonia with Nitrogen Dioxide in a Flow Reactor: Implications for the NH₂ + NO₂ Reaction / P. Glarborg, K. Dam-Johansen, J.A. Miller // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1995. – Vol. 27. – № 12. – P. 1207-1220.
67. Vandooren, J. Comparison of Experimental and Calculated Structures of an Ammonia Nitric Oxide Flame. Importance of the NH₂+NO Reaction / J. Vandooren, J. Bian, P.J. Van Tiggelen // *Combustion and Flame*. – 1994. – Vol. 98. – P. 402-410.
68. Mathieu, O. Effects of N₂O Addition on the Ignition of H₂–O₂ Mixtures: Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study / O. Mathieu, A. Levacque, E.L. Petersen // *The 2011 Asian Bio-Hydrogen and Biorefinery Symposium (2011ABBS)*. – 2012. – Vol. 37. – № 20. – P. 15393-15405.
69. Shu, B. Experimental and Modeling Study on the Auto-Ignition Properties of Ammonia/Methane Mixtures at Elevated Pressures / B. Shu, X. He, C.F. Ramos, R.X. Fernandes, M. Costa // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2021. – Vol. 38. – № 1. – P. 261-268.

70. Powell, O.A. Laminar Burning Velocities for Hydrogen-, Methane-, Acetylene-, and Propane-Nitrous Oxide Flames / O.A. Powell, P. Papas, C. Dreyer // *Combustion Science and Technology*. – 2009. – Vol. 181. – № 7. – P. 917-936.
71. Mei, B. Characterizing Ammonia and Nitric Oxide Interaction with Outwardly Propagating Spherical Flame Method / B. Mei, S. Ma, X. Zhang, Y. Li // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2021. – Vol. 38. – № 2. – P. 2477-2485.
72. Checkel, M. D. Flammability Limits and Burning Velocities of Ammonia/Nitric Oxide Mixtures / M.D. Checkel, D. S.-K. Ting, W. K. Bushe // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 1995. – Vol. 8. – № 4. – P. 215-220.
73. Wang, S. Experimental Study and Kinetic Analysis of the Laminar Burning Velocity of NH₃/Syngas/Air, NH₃/CO/Air and NH₃/H₂/Air Premixed Flames at Elevated Pressures / S. Wang, Z. Wang, A.M. Elbaz, X. Han, Y. He, M. Costa, A.A. Konnov, W.L. Roberts // *Combustion and Flame*. – 2020. – Vol. 221. – P. 270-287.
74. Pfahl, U.J. Flammability Limits, Ignition Energy, and Flame Speeds in H₂-CH₄-NH₃-N₂O-O₂-N₂ Mixtures / U.J. Pfahl, M.C. Ross, J.E. Shepherd, K.O. Pasamehmetoglu, C. Unal // *Combustion and Flame*. – 2000. – Vol. 123. – № 1. – P. 140-158.
75. Osipova, K.N. Ammonia and Ammonia/Hydrogen Blends Oxidation in a Jet-Stirred Reactor: Experimental and Numerical Study / K.N. Osipova, X. Zhang, S.M. Sarathy, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov // *Fuel*. – 2022. – Vol. 310. – 122202.
76. Ayass, W.W. Mixing-Structure Relationship in Jet-Stirred Reactors / W.W. Ayass, E.F. Nasir, A. Farooq, S.M. Sarathy // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2016. – Vol. 111. – P. 461-464.
77. Gerasimov, I.E. Structure of Atmospheric-Pressure Fuel-Rich Premixed Ethylene Flame with and without Ethanol / I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, S.A. Yakimov, T.A. Bolshova, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Combustion and Flame*. – 2012. – Vol. 159. – № 5. – P. 1840-1850.
78. Dmitriev, A. M. Structure of CH₄/O₂/Ar Flames at Elevated Pressures Studied by Flame Sampling Molecular Beam Mass Spectrometry and Numerical Simulation / A.M. Dmitriev, D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, A.G. Tereshchenko, A.A. Paletsky, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Combustion and Flame*. – 2015. – Vol. 162. – № 10. – P. 3946-3959.
79. Herbinet, O. Jet-Stirred Reactors / O. Herbinet, G. Dayma // London: Springer London, 2013. – P. 183-210.
80. Dagaut, P. Kinetics of Ethane Oxidation / P. Dagaut, M. Cathonnet, J. Boettner // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1991. – Vol. 23. – № 5. – P. 437-455.
81. Zhou, C.-W. An Experimental and Chemical Kinetic Modeling Study of 1,3-Butadiene Combustion: Ignition Delay Time and Laminar Flame Speed Measurements / C.-W. Zhou, Y. Li, U.

Burke, C. Banyon, K. P. Somers, S. Ding, S. Khan, J. W. Hargis, T. Sikes, O. Mathieu, E. L. Petersen, M. AlAbbad, A. Farooq, Y. Pan, Y. Zhang, Z. Huang, J. Lopez, Z. Loparo, S.S. Vasu, H.J. Curran // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 197. – P. 423-438.

82. Shvartsberg, V.M. Mechanism for Inhibition of Atmospheric-Pressure Syngas/Air Flames by Trimethylphosphate / V.M. Shvartsberg, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, O.P. Korobeinichev // *Energy and Fuels*. – 2012. – Vol. 26. – № 9. – P. 5528-5536.

83. Osipova, K.N. Chemical Structure and Laminar Burning Velocity of Atmospheric Pressure Premixed Ammonia/Hydrogen Flames / K.N. Osipova, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2021. – Vol. 46. – № 80. – P. 39942-39954.

84. Knyazkov, D.A. Structure of Premixed H₂/O₂/Ar Flames at 1–5atm Studied by Molecular Beam Mass Spectrometry and Numerical Simulation / D.A. Knyazkov, A.M. Dmitriev, T.A. Bolshova, V.M. Shvartsberg, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 1233-1240.

85. Knyazkov, D.A. Study of the Chemical Structure of Laminar Premixed H₂/CH₄/C₃H₈/O₂/Ar Flames at 1–5 Atm / D.A. Knyazkov, A.M. Dmitriev, V.M. Shvartsberg, K.N. Osipova, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Energy and Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – № 10. – P. 11377-11390.

86. Knyazkov, D.A. Experimental and Numerical Investigation of the Chemical Reaction Kinetics in H₂/CO Syngas Flame at a Pressure of 1–10 Atm / D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, A.M. Dmitriev, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2017. – Vol. 53. – № 4. – P. 388-397.

87. Korobeinichev, O.P. Destruction Chemistry of Dimethyl Methylphosphonate in H₂/O₂/Ar Flame Studied by Molecular Beam Mass Spectrometry / O.P. Korobeinichev, S.B. Ilyin, V.V. Mokrushin, A.G. Shmakov // *Combustion Science and Technology*. - 1996. – Vol. 116–117. – № 1–6. – P. 51-67.

88. Kaskan, W.E. The Dependence of Flame Temperature on Mass Burning Velocity/ W.E. Kaskan // *Sixth Symposium (International) on Combustion*. – 1957. – Vol. 6. – № 1. – P. 134-143.

89. Shaddiz, C.R. Correcting Thermocouple Measurements for Radiation Loss: A Critical Review / C.R. Shaddiz // *Proceedings of 33rd National Heat Transfer Conference, Albuquerque, New Mexico, USA*. – 1999. – P. 1-10.

90. Osipova, K.N. Effect of Addition of Methyl Hexanoate and Ethyl Pentanoate on the Structure of Premixed n-Heptane/Toluene/O₂/Ar Flame / K.N. Osipova, T.A. Bolshova, O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, A.G. Shmakov // *Energy and Fuels*. – 2019. – Vol. 33. – № 5. – P. 585-4597.

91. Korobeinichev, O.P. Kinetics and Mechanism of Chemical Reactions in the H₂/O₂/N₂ Flame at Atmospheric Pressure / O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov, I.V. Rybitskaya, T.A. Bol'shova, A.A.

Chernov, D.A. Knyaz'kov, A.A. Konnov // *Kinetics and Catalysis*. – 2009. – Vol. 50. – № 2. – P. 156-161.

92. <https://www.nist.gov/pml/electron-impact-cross-sections-ionization-and-excitation-database>.

93. Fitch, W.L. Calculation of Relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules / W.L. Fitch, A.D. Sauter // *Analytical Chemistry*. – 1983. – Vol. 55. – № 6. – P. 832-835.

94. Lamprecht, A. Fuel-Rich Propene and Acetylene Flames: A Comparison of Their Flame Chemistries / A. Lamprecht, B. Atakan, K. Kohse-Höe // *Combustion and Flame*. – 2000. – Vol. 122. – № 4. – P. 483-491.

95. Kee, R.J. PREMIX: A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames / R.J. Kee, J.F. Grcar, M.D. Smooke, J.A. Miller, E. Meeks // Sandia National Laboratory Report SAND85-8249. – 1985.

96. Kee, R.J. Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport Properties / R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J.A. Warnatz // Sandia National Laboratory Report SAND86-8246. – 1986.

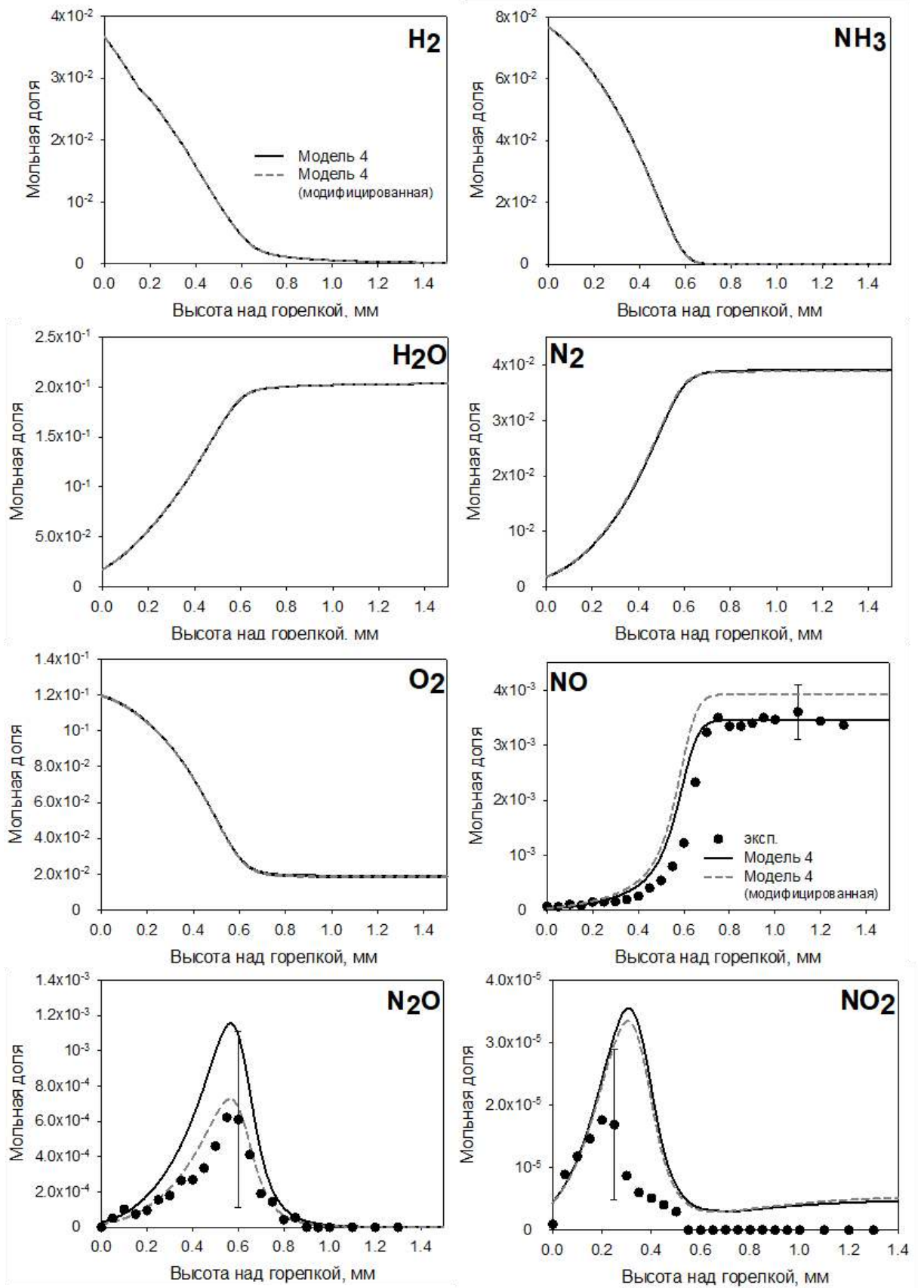
97. Kee, R.J. CHEMKIN: A General-Purpose, Problem-Independent, Transportable, FORTRAN Chemical Kinetics Code Package / R.J. Kee, J.A. Miller, T.H. Jefferson // Sandia National Laboratory Report SANBO-8003. – 1980.

98. Kee, R.J. Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics / R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller // Sandia National Laboratory Report SAND89-8009. – 1989.

99. Kee, R.J. Fortran Computer-Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Viscosities, Conductivities, and Diffusion Coefficients / R.J. Kee, J. Warnatz, J.A. Miller // Sandia National Laboratory Report SAND83-8209. – 1983.

100. Glarborg, P. PSR: A FORTRAN Program for Modeling Well-Stirred Reactors / P. Glarborg, R.J. Kee, J.F. Grcar, J.A. Miller // Sandia National Laboratory Report SAND86-8209. – 1992.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рисунок 1. Структура бедного ($\phi=0.8$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 4 атм.

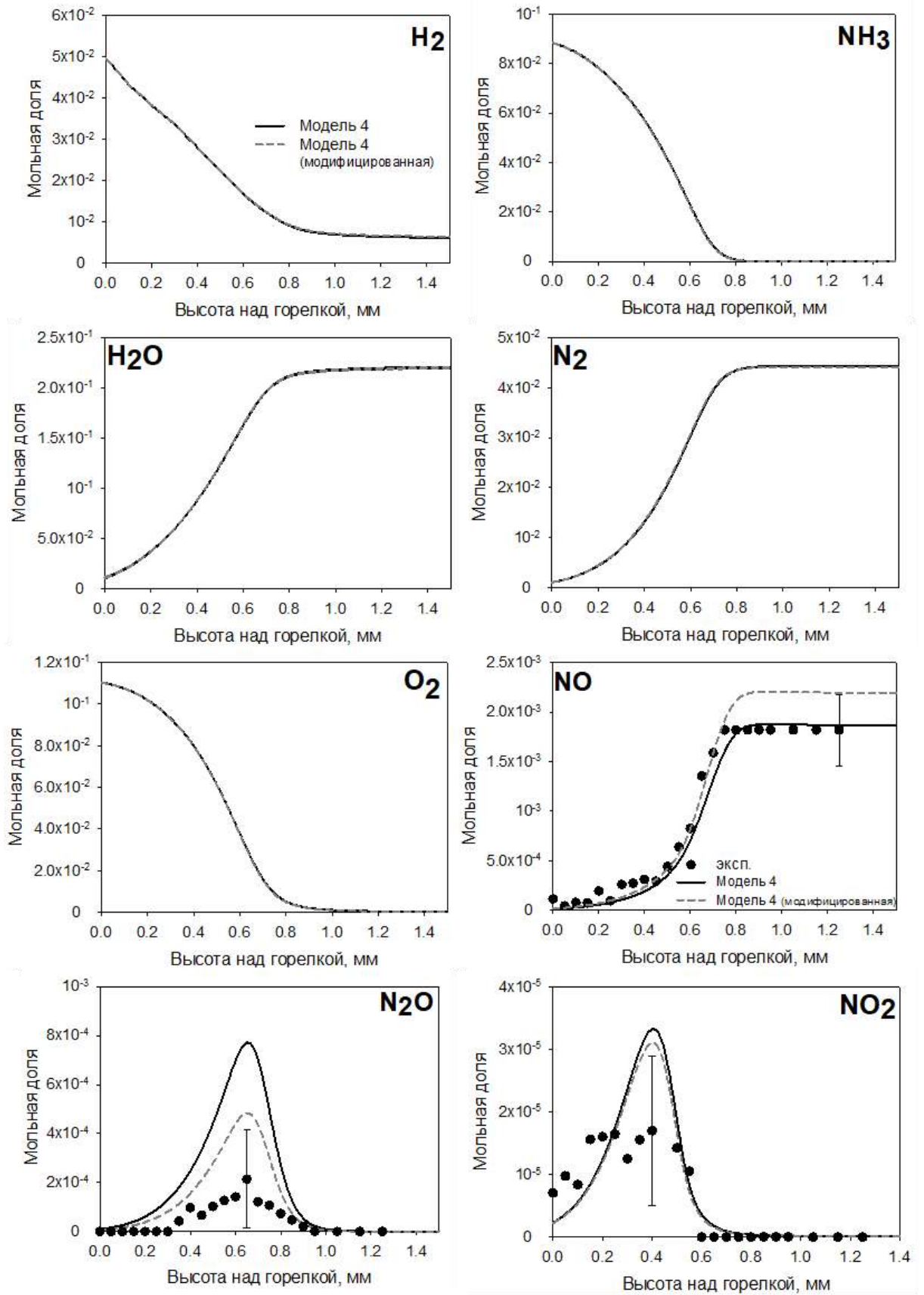


Рисунок 2. Структура стехиометрического ($\varphi=1.0$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 4 атм.

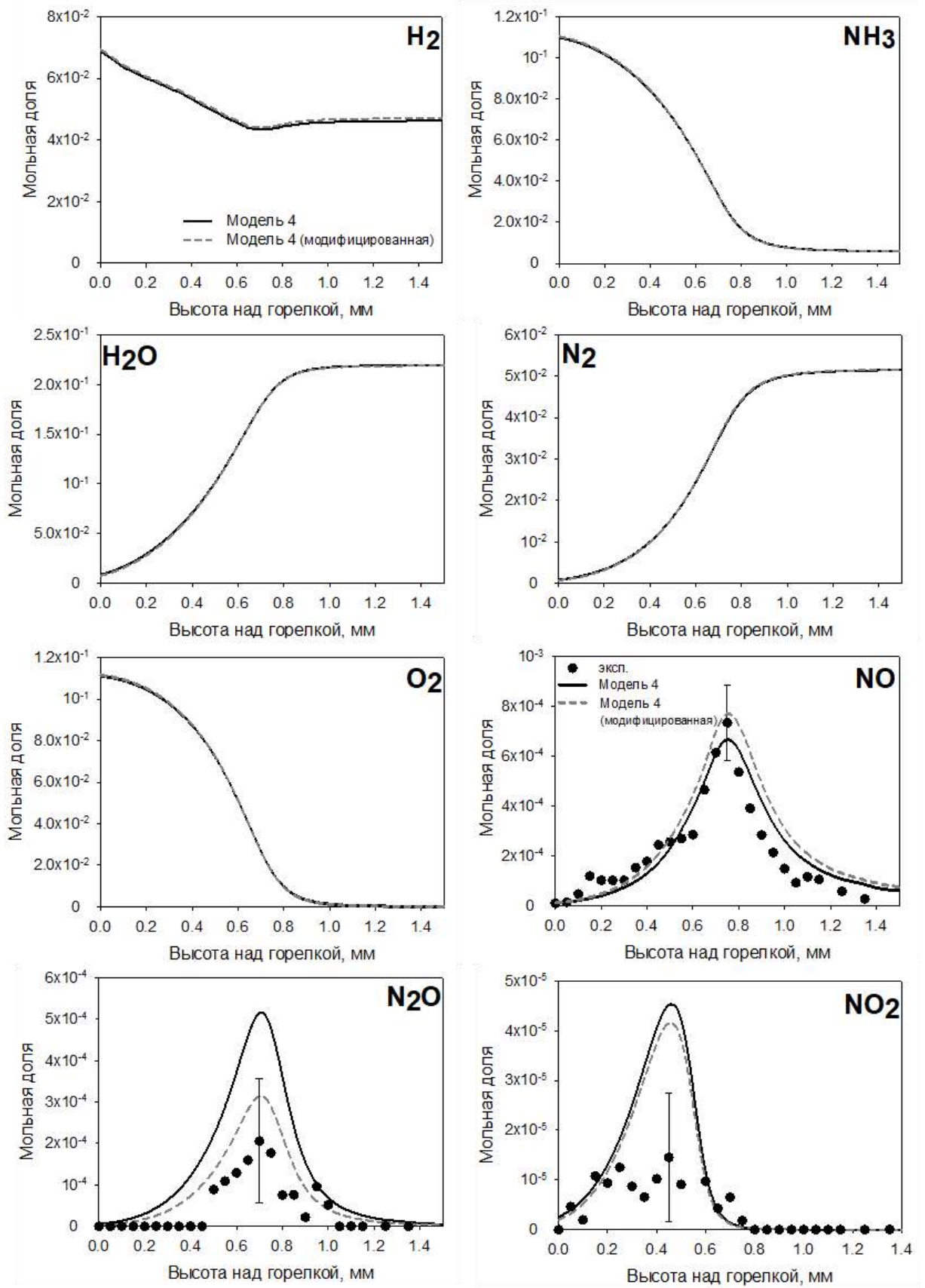


Рисунок 3. Структура богатого ($\phi=1.2$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 4 атм.

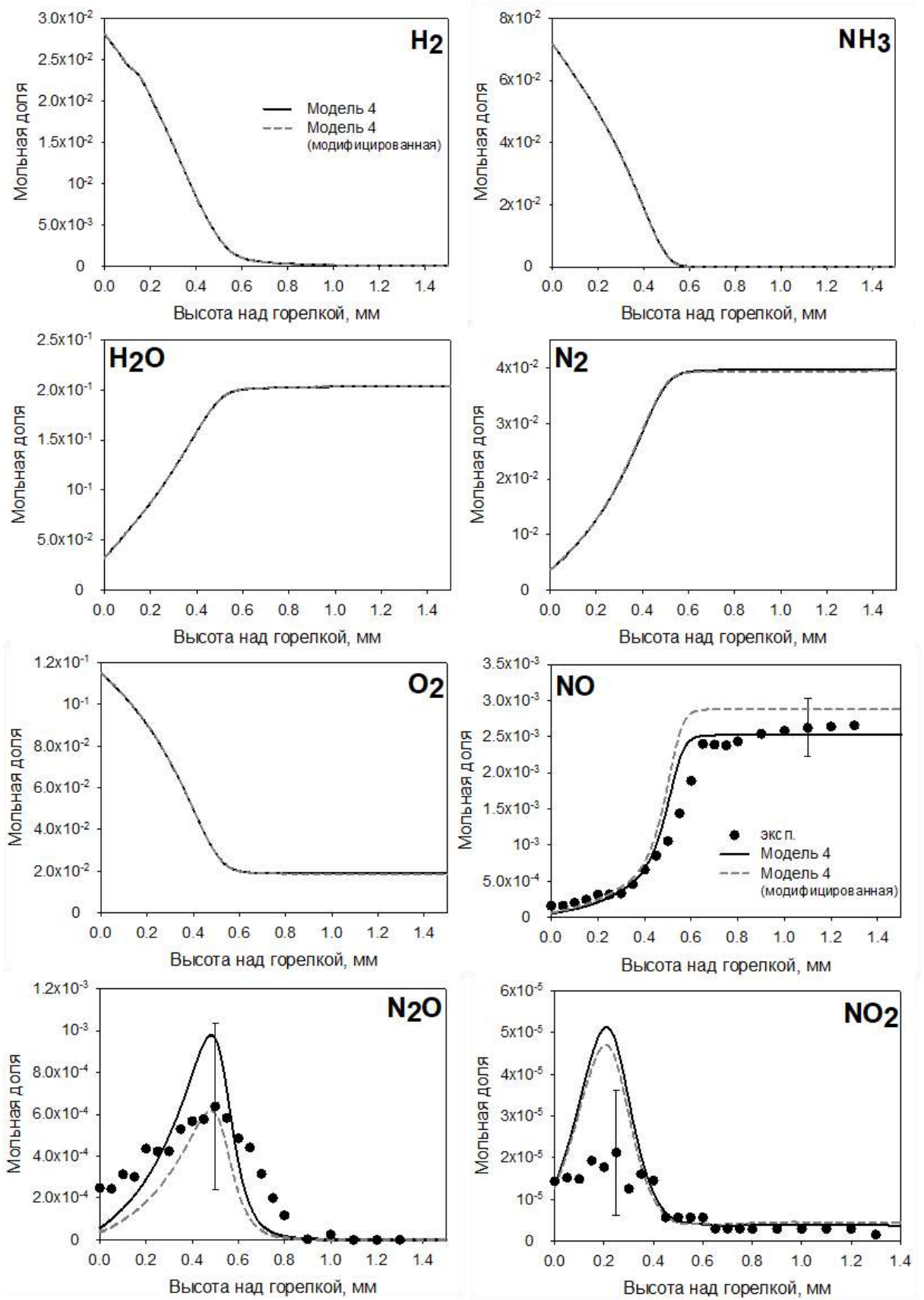


Рисунок 4. Структура бедного ($\phi=0.8$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 6 атм.

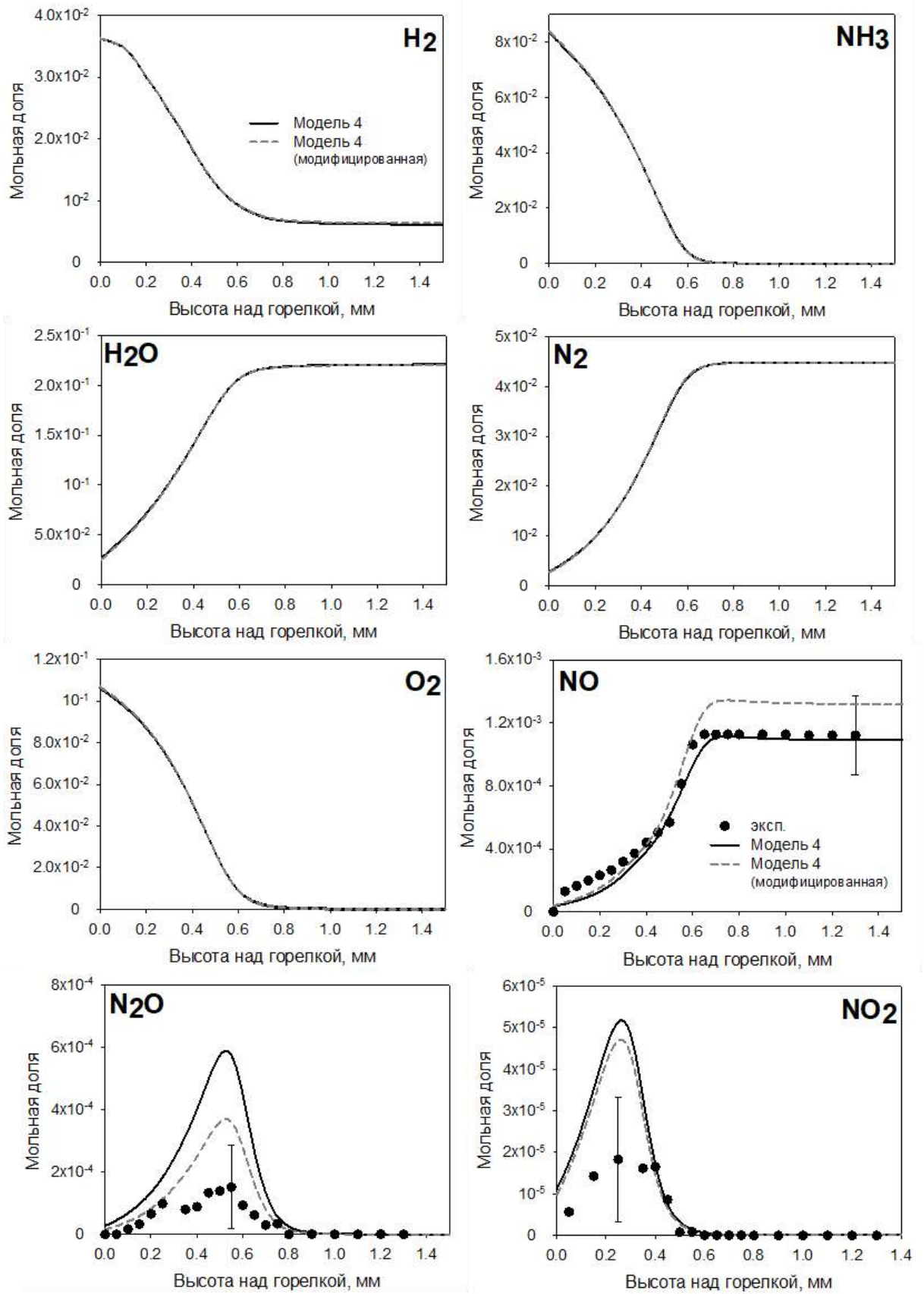


Рисунок 5. Структура стехиометрического ($\phi=1.0$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 6 атм.

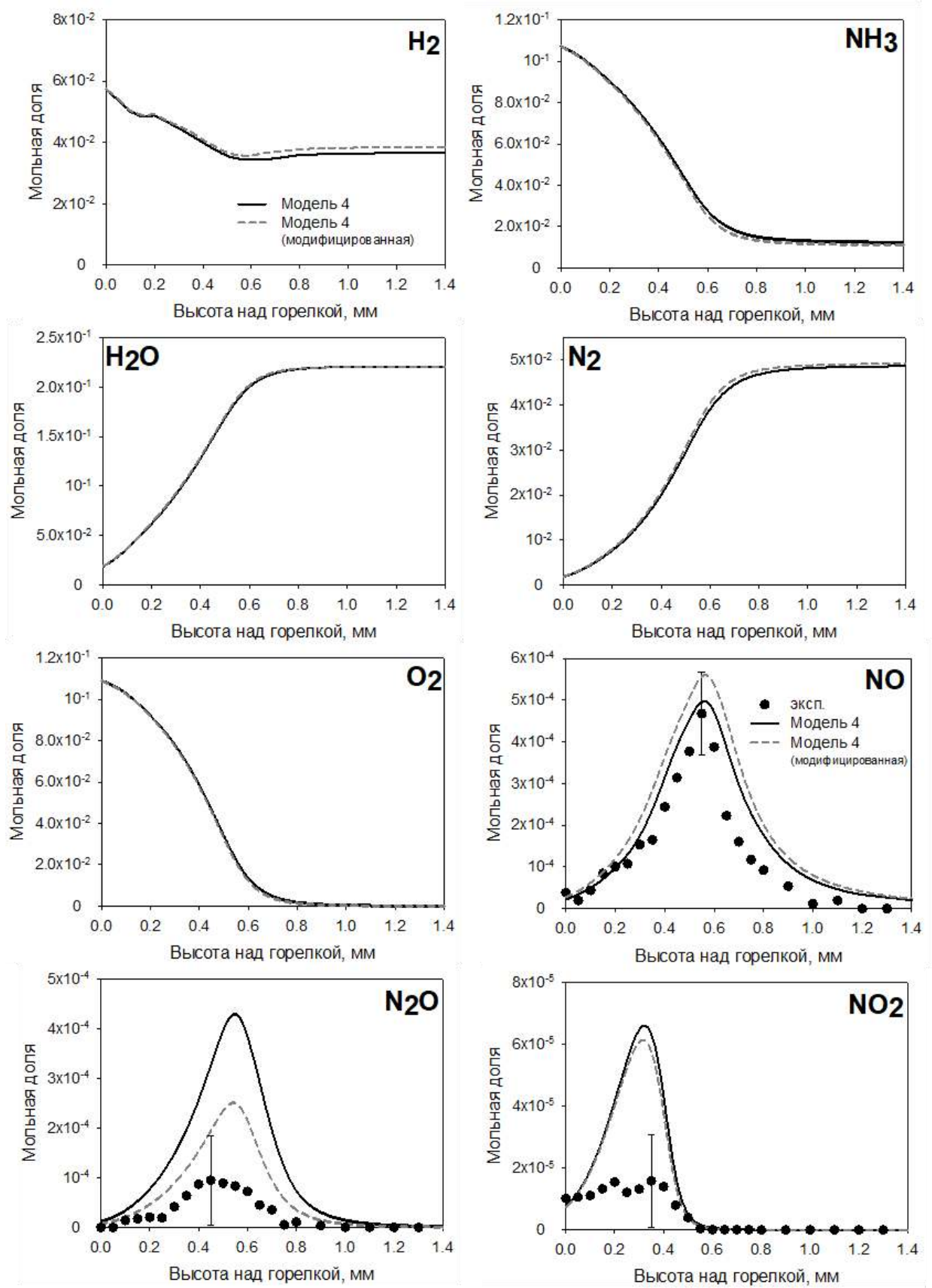


Рисунок 6. Структура богатого ($\phi=1.2$) пламени NH₃/H₂/O₂/Ar (NH₃/H₂=1/1) при давлении 6 атм.

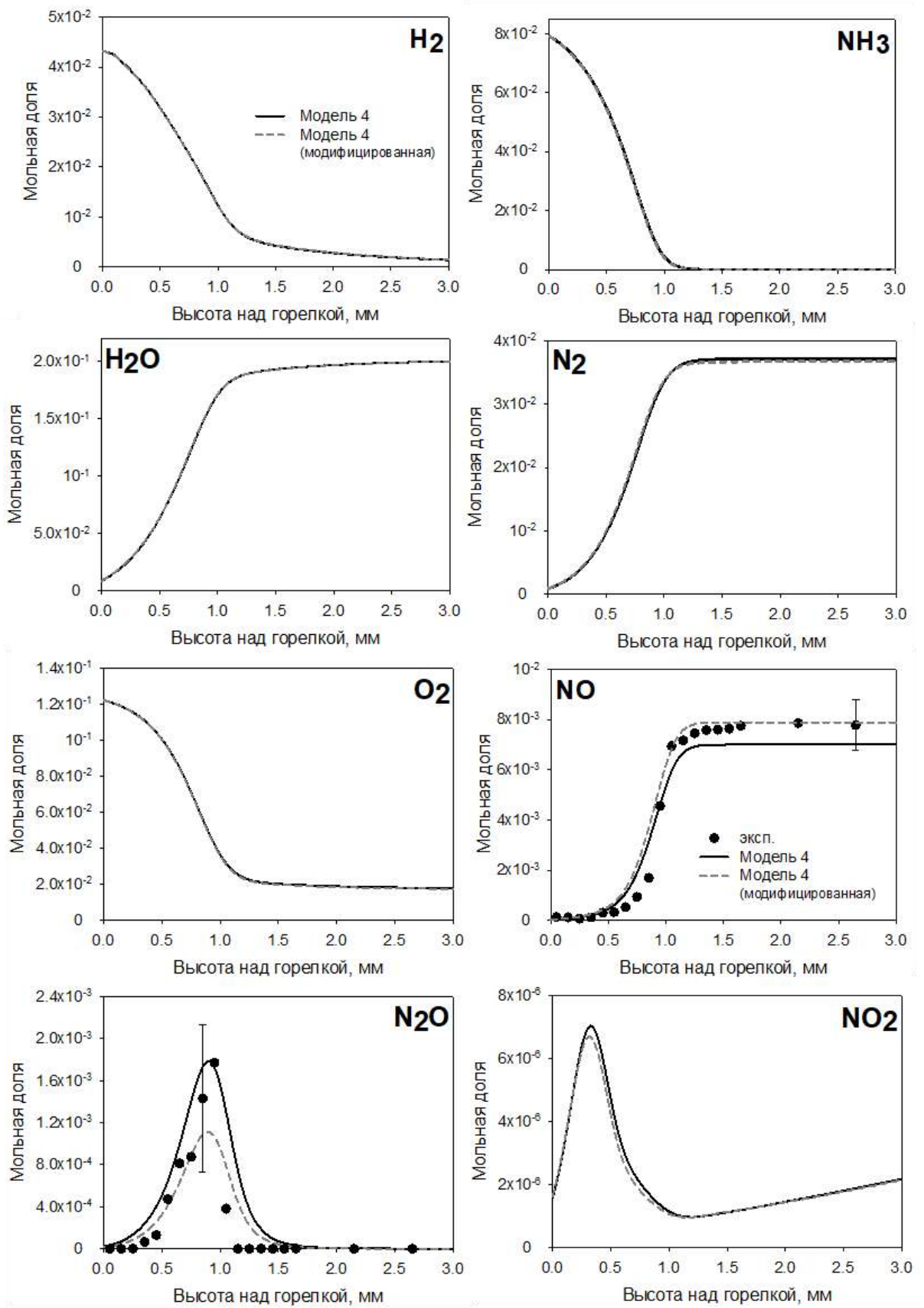


Рисунок 7. Структура бедного ($\phi=0.8$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 1 атм.

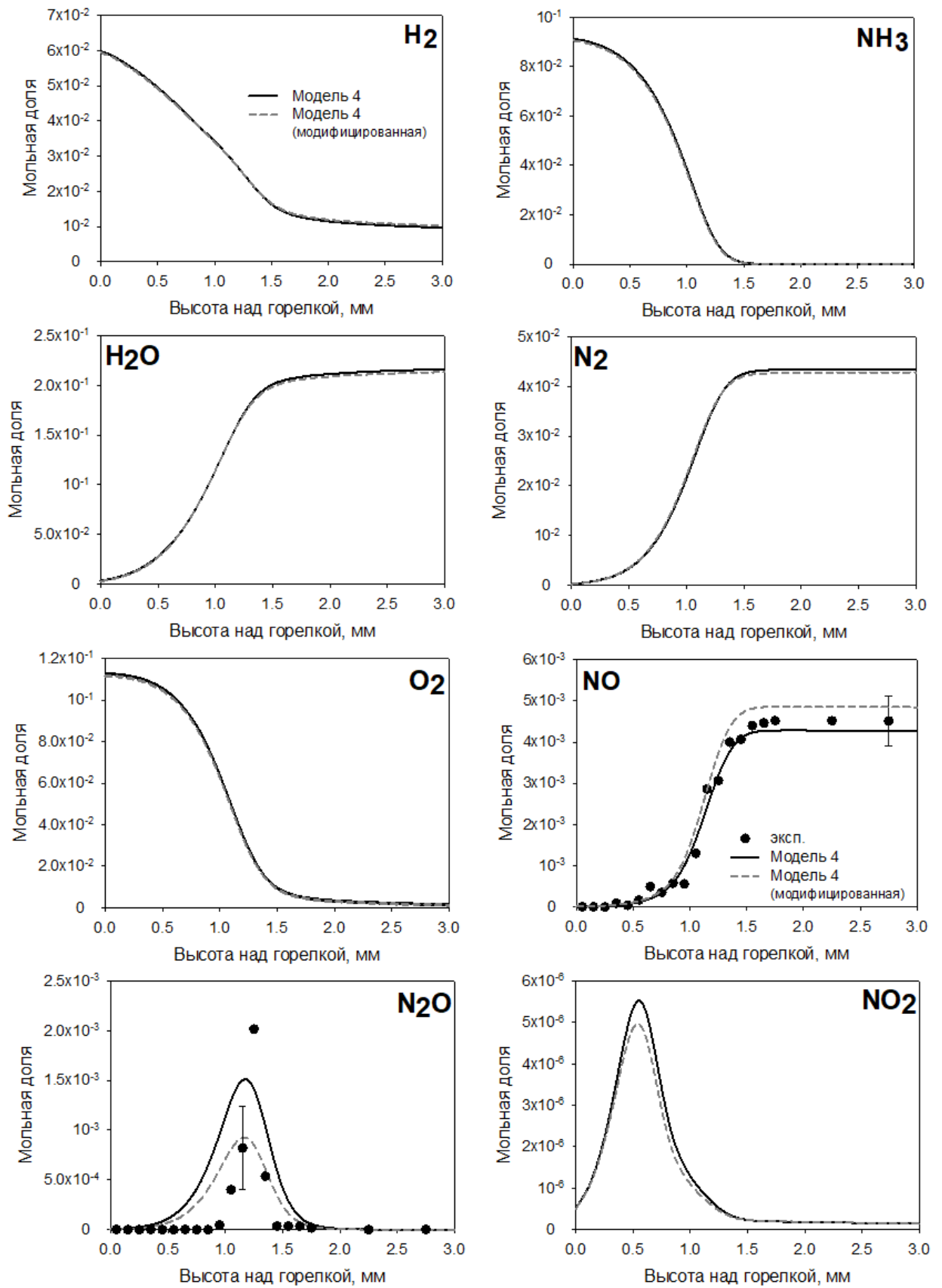


Рисунок 8. Структура стехиометрического ($\phi=1.0$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 1 атм.

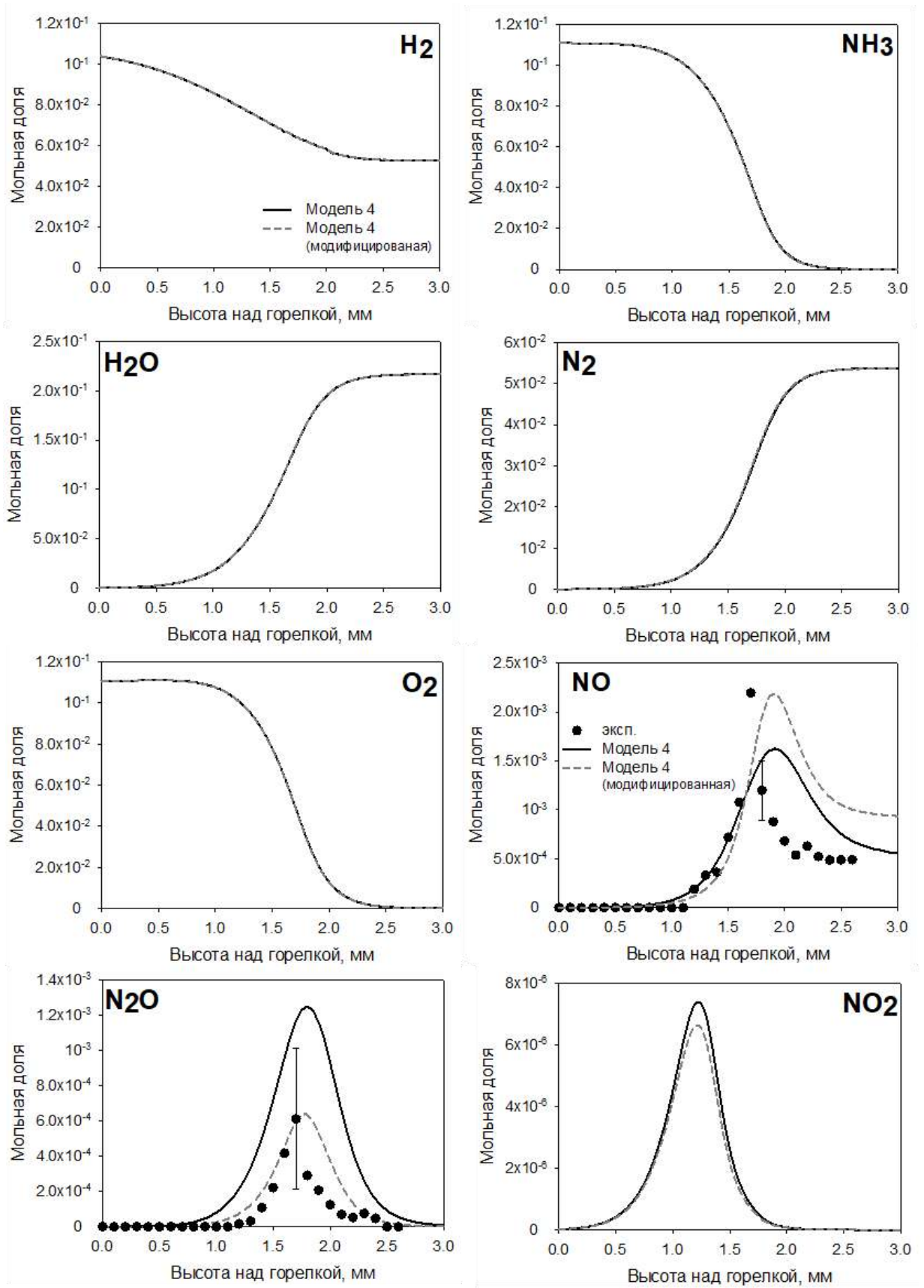


Рисунок 9. Структура богатого ($\phi=1.2$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 1 атм.

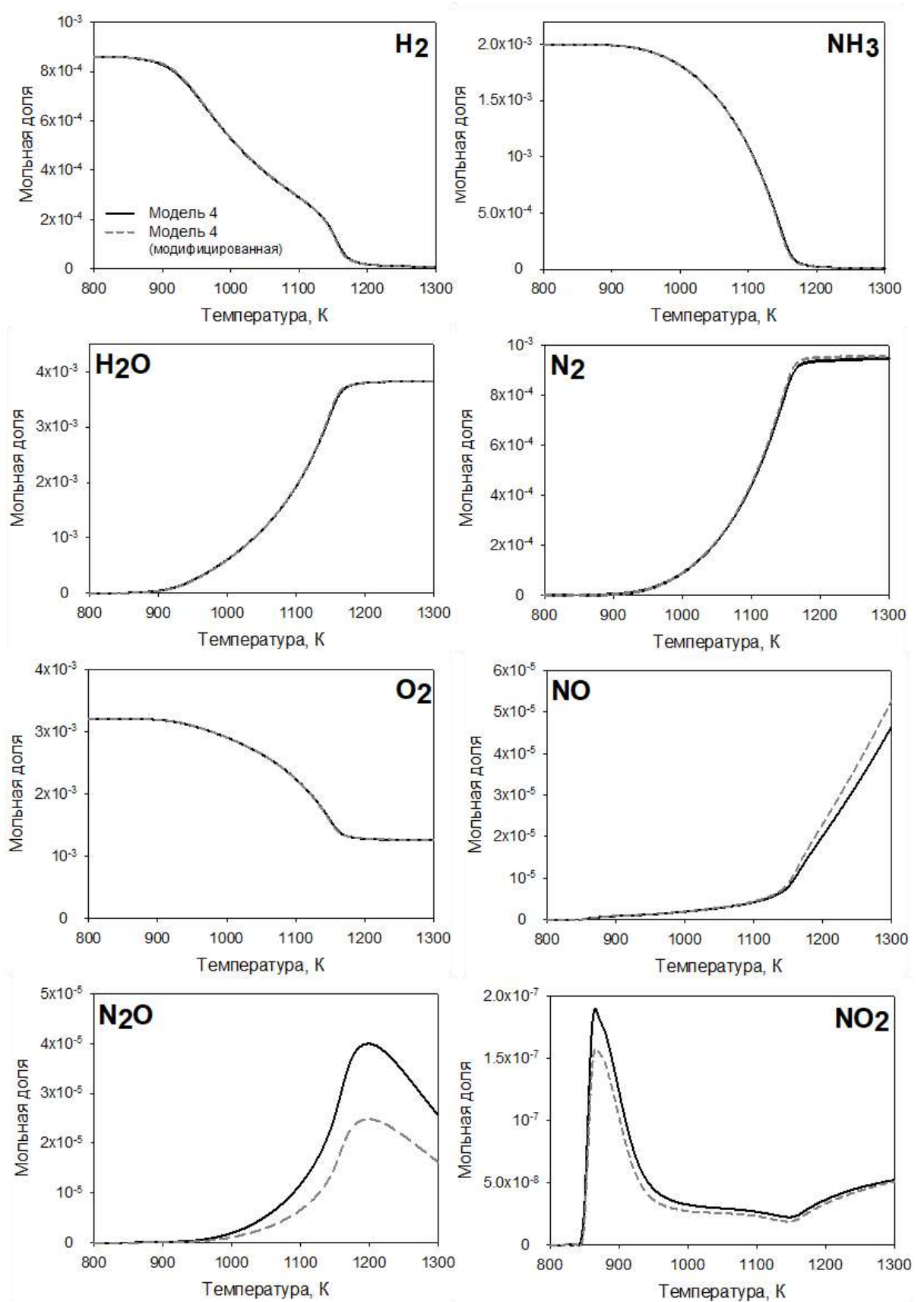


Рисунок 10. Окисление бедной ($\varphi=0.6$) смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2 = 7/3$) в изотермическом реакторе струйного перемешивания при давлении 1 атм.

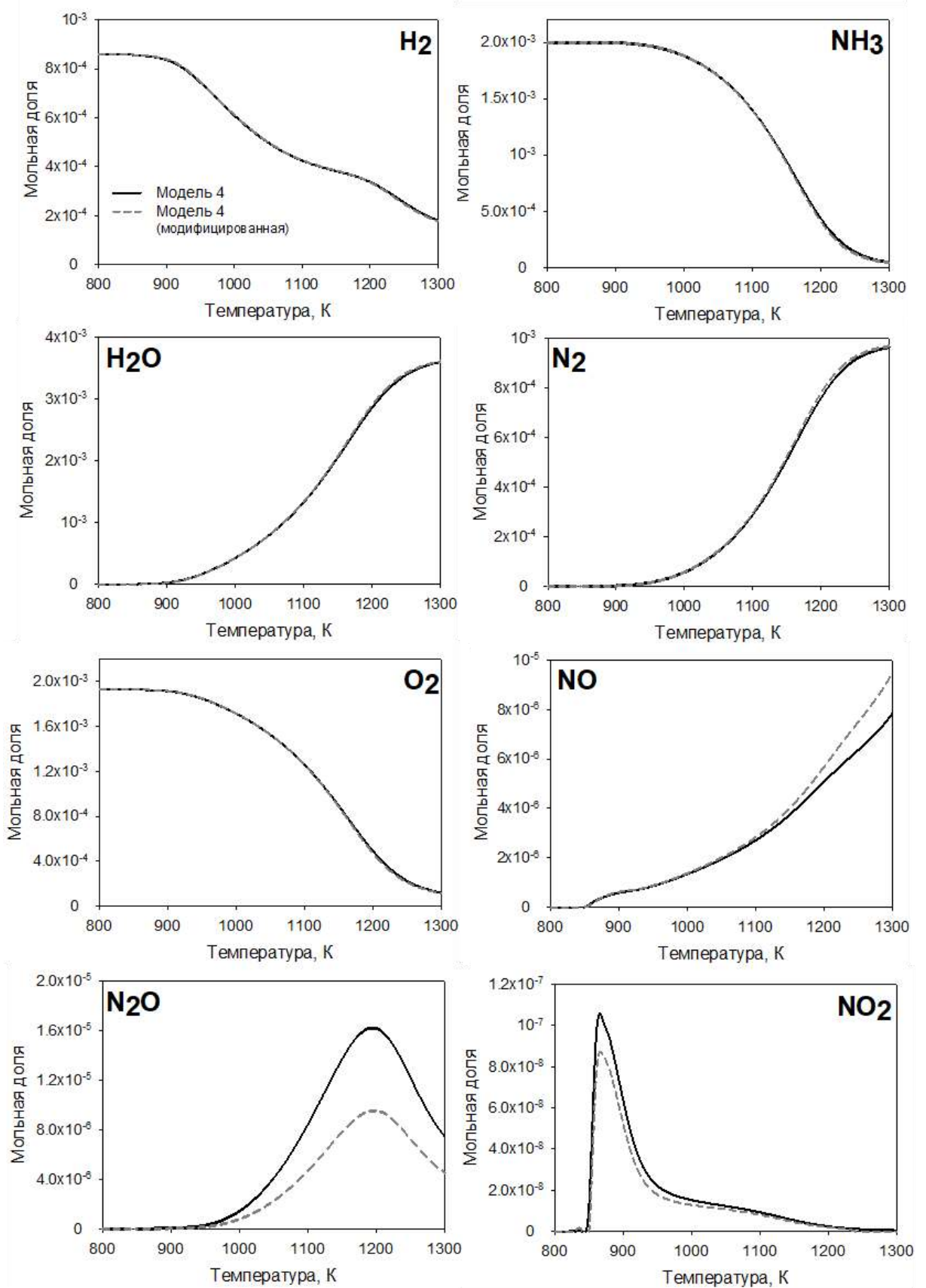


Рисунок 11. Окисление стехиометрической ($\varphi=1.0$) смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2 = 7/3$) в изотермическом реакторе струйного перемешивания при давлении 1 атм.

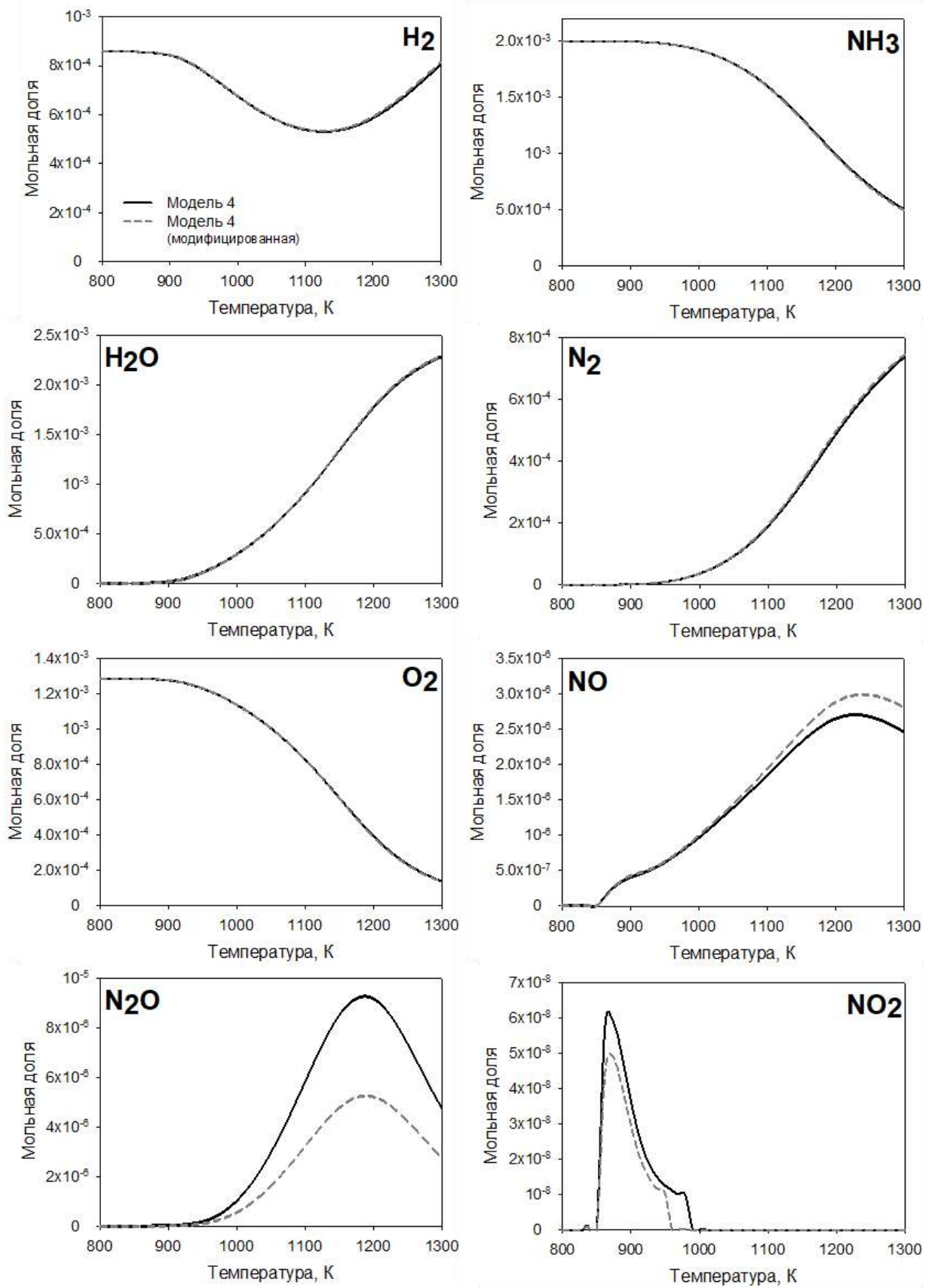


Рисунок 12. Окисление богатой ($\phi=1.5$) смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2 = 7/3$) в изотермическом реакторе струйного перемешивания при давлении 1 атм.

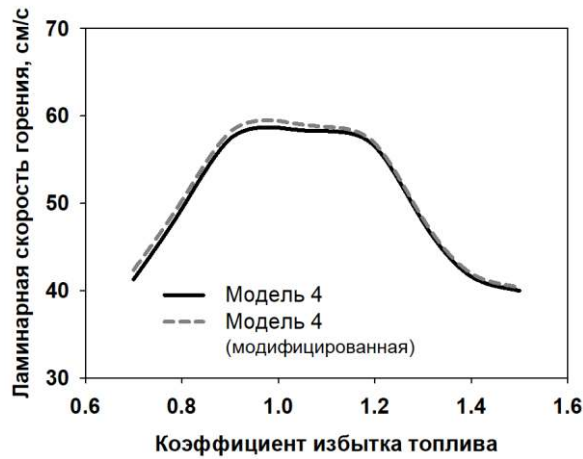


Рисунок 13. Ламинарная скорость горения пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при давлении 1 атм. $\text{N}_2/\text{O}_2=7/3$, $\text{NH}_3/\text{H}_2=7/3$, $T_0=368\text{K}$.

На следующих графиках обозначение **Модель 4_модифицированная** соответствует случаю, когда константы скоростей реакций $\text{NO}+\text{NH}=\text{N}_2\text{O}+\text{H}$ и $\text{NO}+\text{O}(+\text{M})=\text{NO}_2(+\text{M})$ были уменьшены в два раза, а в случае реакции $\text{NO}+\text{HO}_2=\text{NO}_2+\text{OH}$ – в 1.4 раза. В свою очередь, обозначение **Модель 4_модифицированная_1** соответствует случаю, когда все константы скоростей данных реакций были уменьшены в два раза.

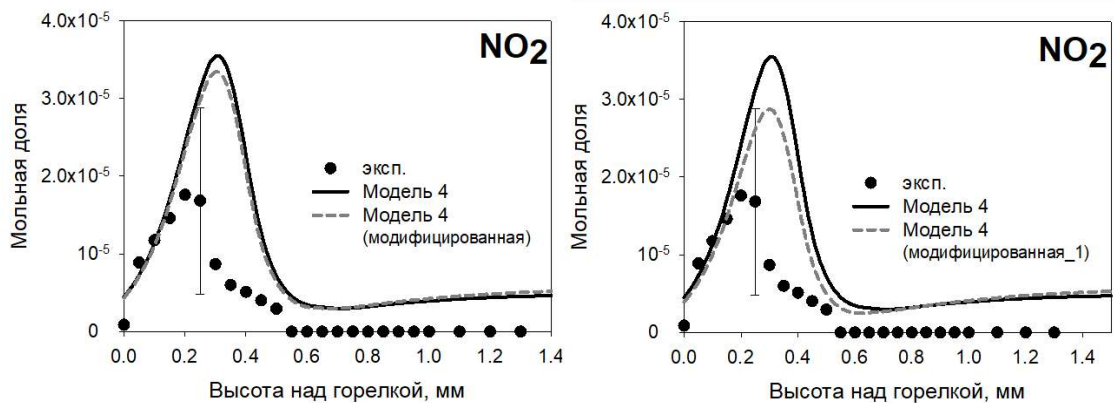


Рисунок 14. Профиль концентрации NO_2 в бедном ($\phi=0.8$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 4 атм.

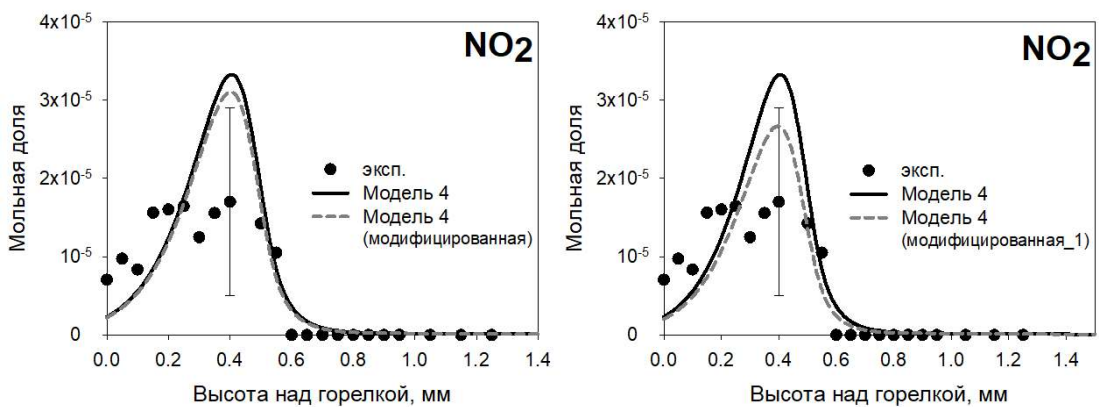


Рисунок 15. Профиль концентрации NO_2 в стехиометрическом ($\phi=1.0$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлении 4 атм.

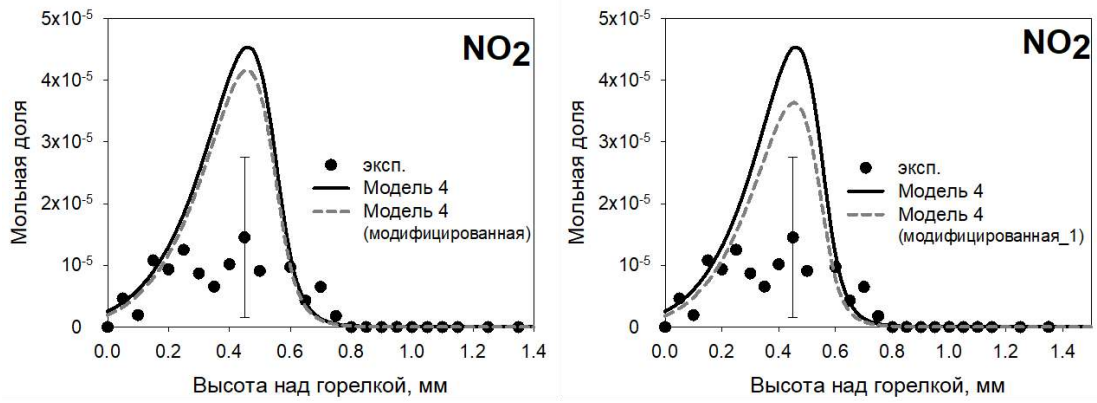


Рисунок 16. Профиль концентрации NO_2 в богатом ($\phi=1.2$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 4 атм.

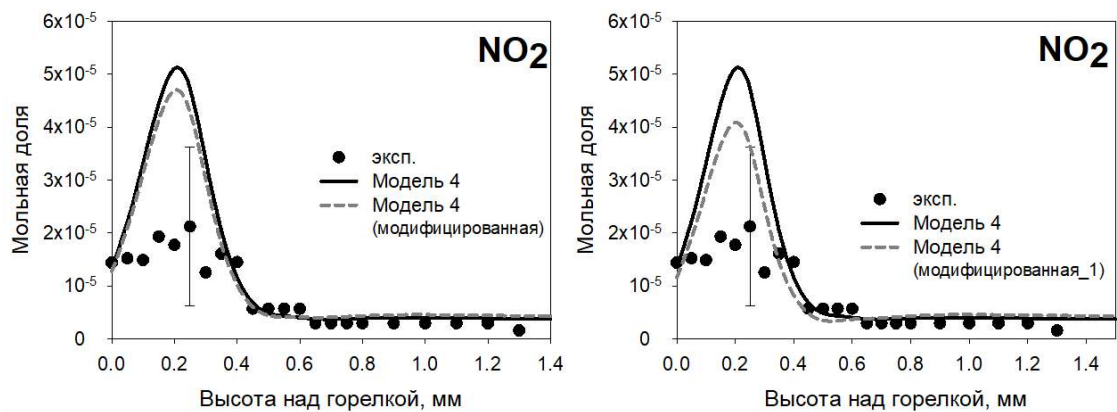


Рисунок 17. Профиль концентрации NO_2 в бедном ($\phi=0.8$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 6 атм.

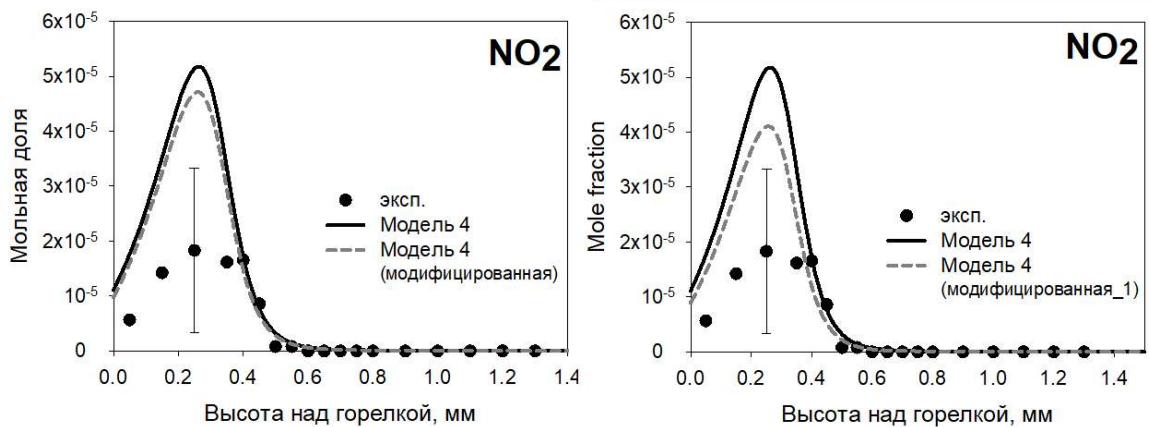


Рисунок 18. Профиль концентрации NO_2 в стехиометрическом ($\phi=1.0$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 6 атм.

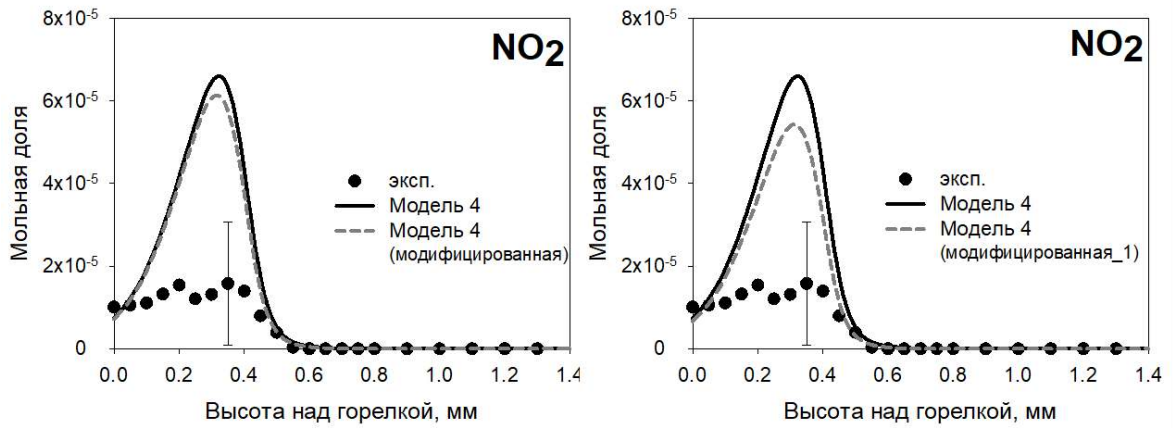


Рисунок 19. Профиль концентрации NO_2 в богатом ($\phi=1.2$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 6 атм.

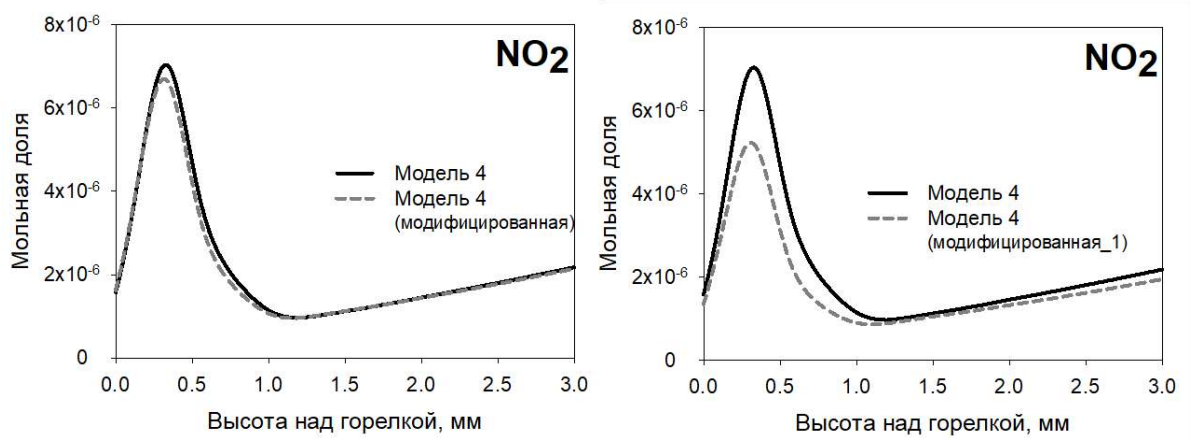


Рисунок 20. Профиль концентрации NO_2 в бедном ($\phi=0.8$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 1 атм.

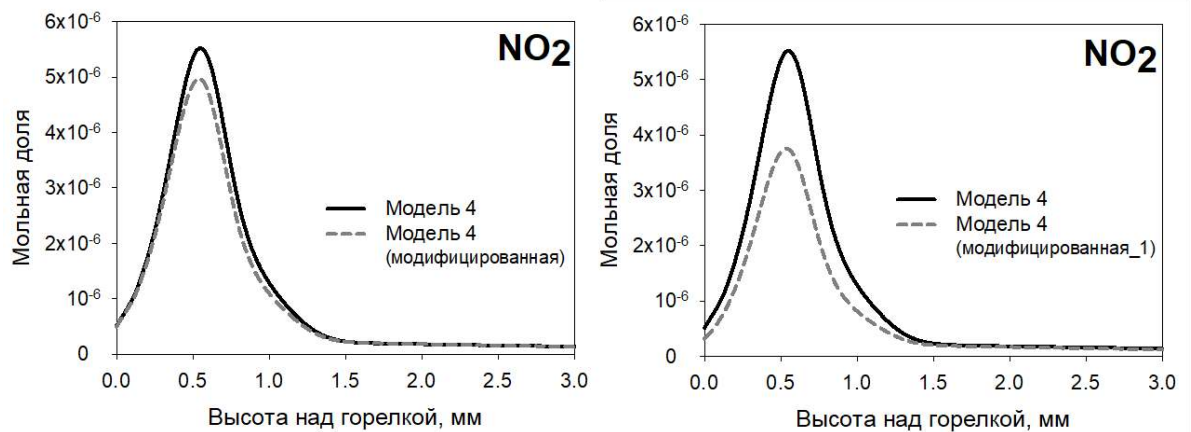


Рисунок 21. Профиль концентрации NO_2 в стехиометрическом ($\phi=1.0$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 1 атм.

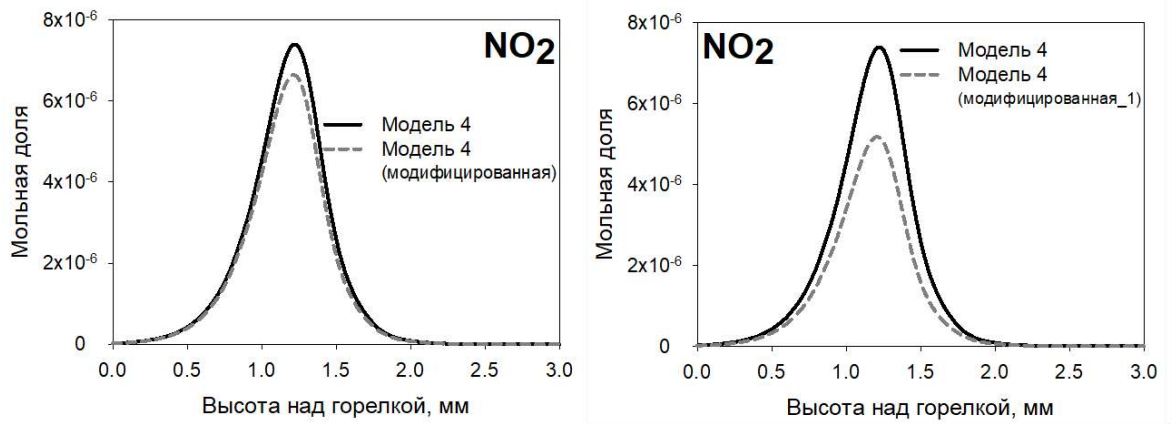


Рисунок 22. Профиль концентрации NO₂ в богатом ($\phi=1.2$) пламени NH₃/H₂/O₂/Ar (NH₃/H₂=1/1) при давлении 1 атм.

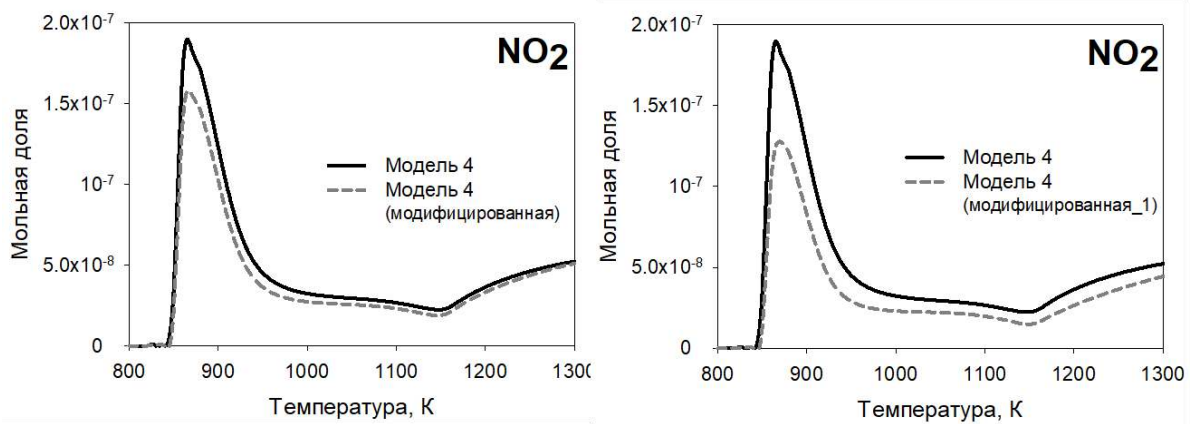


Рисунок 23. Профиль концентрации NO₂ в зависимости от температуры реактора в бедной ($\phi=0.6$) смеси NH₃/H₂/O₂/Ar (NH₃/H₂=7/3) при давлении 1 атм.

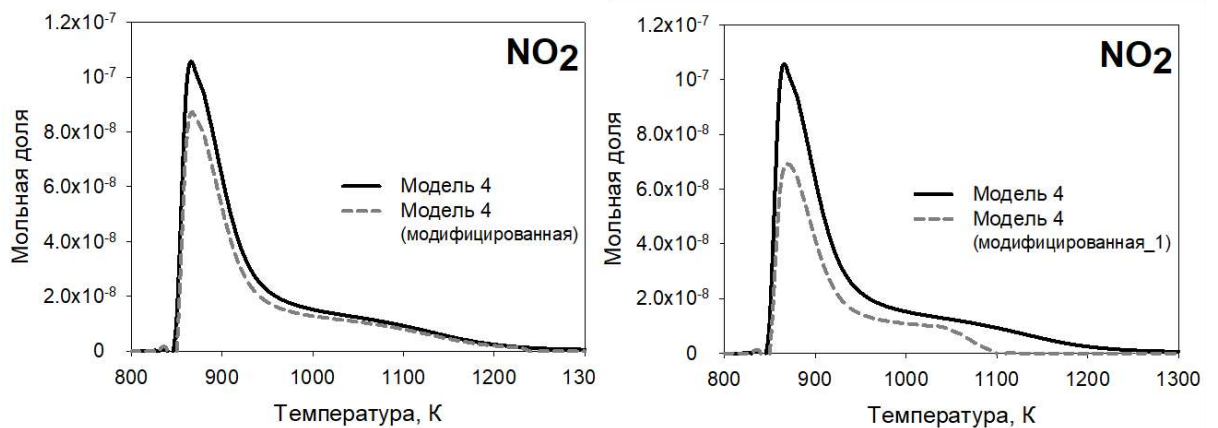


Рисунок 24. Профиль концентрации NO₂ в зависимости от температуры реактора в стехиометрической ($\phi=1.0$) смеси NH₃/H₂/O₂/Ar (NH₃/H₂=7/3) при давлении 1 атм.

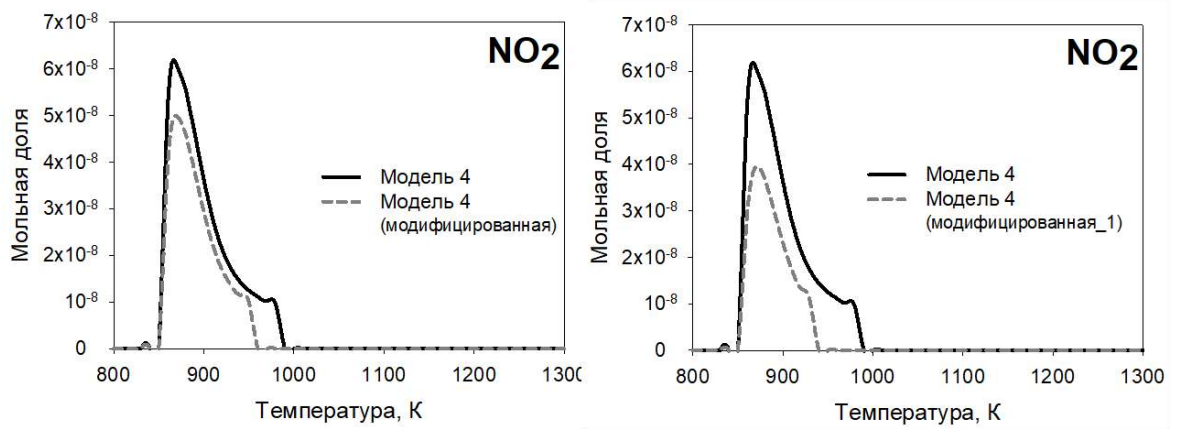


Рисунок 25. Профиль концентрации NO_2 в зависимости от температуры реактора в богатой ($\varphi = 1.5$) смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=7/3$) при давлении 1 атм.

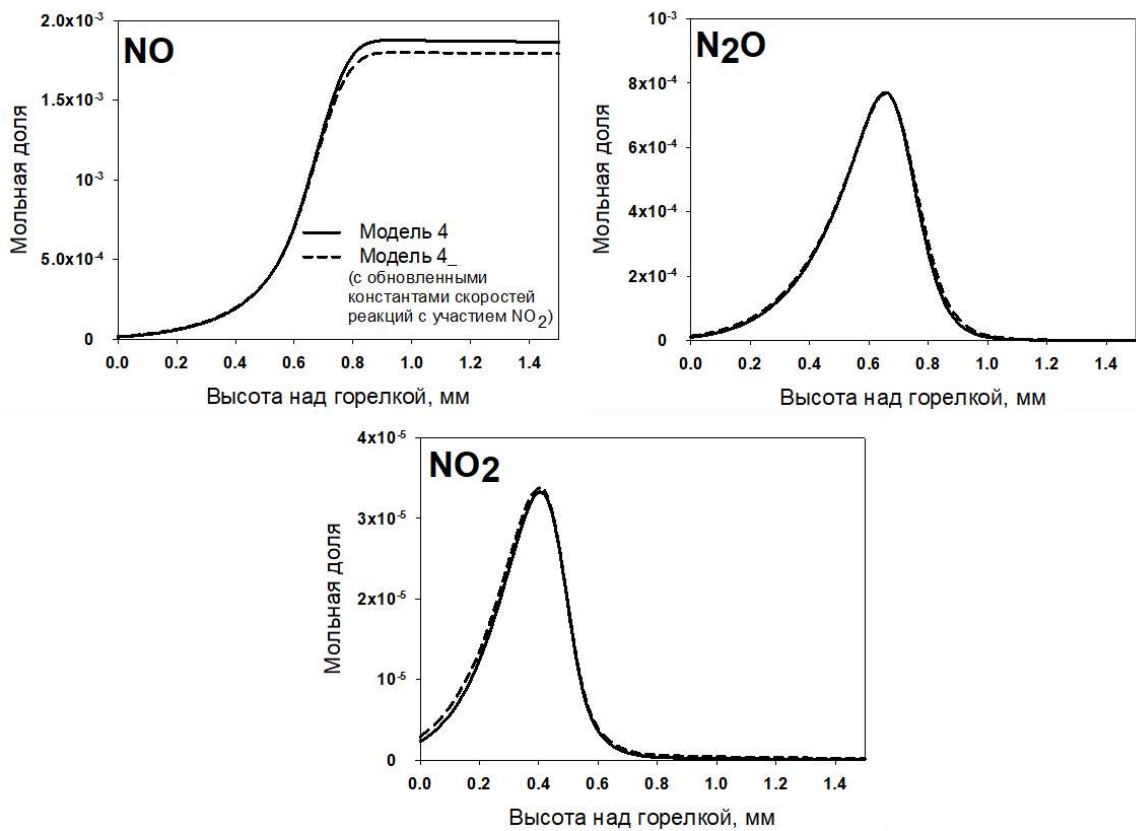


Рисунок 26. Профили мольных долей NO , N_2O и NO_2 в стехиометрическом ($\varphi=1.0$) пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$) при давлении 4 атм, рассчитанные при помощи Модели 4, в которой константа скорости реакции $\text{NO}+\text{O}(\text{+M}) = \text{NO}_2(\text{+M})$ была взята из Моделей 1, 3, 5, 6.