

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНВЕРСИИ ОКСИДОВ АЗОТА И СЕРЫ В СТРИМЕРНОЙ КОРОНЕ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Е.А. Филимонова, Р.Х. Амиров

Институт высоких температур, ул. Ижорская, 13/19, Москва, 125412

E-mail: helen@oivtran.iitp.ru, amirovravil@yahoo.com

1. ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных проблем технологий, использующих стримерную корону и барьерный разряд для очистки дизельного выхлопа от окислов азота, состоит в уменьшении потребляемой мощности. Многочисленные исследования показали, что добавление углеводородов (УВ) в продукты сгорания в процессе очистки уменьшало потребление энергии для конверсии NO в NO₂ [1-5]. Энергетическая эффективность конверсии улучшается при добавлении пропилена (C₃H₆) и этилена (C₂H₄). Использование на следующей стадии катализатора приводит к частичному поглощению и восстановлению двуокси азота до молекулярного азота. Катализатор будет работать надежно, если в топливе не содержатся оксиды серы, которые образуют в плазме серную кислоту, отравляющую катализатор.

В работе [5] была экспериментально и численно исследована возможность низкотемпературной плазмы эффективно окислять NO в NO₂ без окисления SO₂ в SO₃ в присутствии C₃H₆. Константа скорости реакции OH+C₃H₆ много больше, чем константа реакции OH+SO₂. Поэтому ожидалось, что большая часть радикалов OH прореагирует с пропиленом, и уровень окисления SO₂ будет снижен даже при большой концентрации воды. Подавление окисления SO₂ в присутствии C₃H₆ было получено численно в отсутствие NO. Исследования проводились при высокой концентрации SO₂, равной 500 ppm, тогда как в реальном дизельном выхлопе она не превышает 50 ppm.

Сравнение между результатами и экспериментальными данными обычно дается для ограниченного числа компонентов, которое не всегда удовлетворительно, и, кроме того, является не достаточным для описания процесса очистки. В известных моделях химической кинетики влияние температуры газа учитывается только в изменении плотности газа и констант скоростей реакций, но не разрядных характеристик. Это связано с использованием усредненного по объему распределения химически активных частиц, которое не учитывает стримерную природу разряда. На результат конверсии NO_x влияют многие параметры, такие как тип примеси углеводородов, температура, состав основного газа, константы скоростей ведущих реакций, параметры разряда и др., поэтому важно определить их относительное воздействие.

В данной работе представлены результаты моделирования конверсии NO_x в импульсном коронном разряде в сопоставлении их с экспериментальными данными [6]. Исследования проводились в синтетическом газе при температурах 293, 393 и 494 К в присутствии и без этилена и пропилена 550-ppm концентрации. Целью работы было выявление основных механизмов, которые влияют на уменьшение потребляемой энергии, состав продуктов конверсии, а также на конкуренцию между конверсией SO₂ в H₂SO₄ и окислением C₃H₆ радикалами OH. При моделировании учитывалось влияние температуры на параметры стримера такие, как концентрация химически активных частиц в стримере, радиус и диффузионное расширение стримерного канала.

2. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Разрядное устройство, помещенное в печь, представляло собой металлический цилиндр длиной 300 мм с внутренним диаметром 30 мм. По оси цилиндра располагался проволочный электрод диаметром 1 мм, на который подавалось положительное импульсное напряжение с амплитудой 15 кВ и шириной импульса 500 нс. Энерговклад в стримерную корону варьировался изменением частоты следования импульсов от 100 до

300 Гц при фиксированной амплитуде напряжения. Газ, состоящий из смеси азота, кислорода, углекислого газа и впрыскиваемой воды прокачивался со скоростью 10 л/мин. Удельная энергия, вкладываемая за импульс, росла пропорционально температуре и составила $(8-15) \times 10^{-5}$ Дж/см³. Концентрация компонентов CO, CO₂, C₂H₄, C₃H₆ регистрировалась Фурье-спектрометром, концентрация NO и NO_x измерялась хемилюминесцентным анализатором.

3. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численное моделирование конверсии NO_x основано на приближенной математической модели для плазменной очистки газов от токсичных примесей [7,8] на основе импульсного коронного разряда. При этом учитывалось влияние неоднородного распределения компонентов в разрядной камере, обусловленного наработкой активных частиц в каналах стримеров. Расчет проводился для серии импульсов, число которых достигало 900, при чем после каждого разрядного импульса рассчитывалось изменение состава газа за счет химических реакций и диффузионных процессов внутри следа стримера и вне него. База данных содержала 159 компонентов и 803 реакции.

При моделировании использовались параметры, полученные из экспериментальных данных: энергозатраты в газ разрядной камеры за один импульс W_{dc} , полная вложенная энергия W , частота следования разрядных импульсов f , скорость прокачки газа Q и объем разрядной камеры. В математической модели задаются радиус стримера согласно расчетам [9], энергозатраты в стример W_{st} и доля этой энергии, идущей на наработку активных частиц q . Параметр q зависит от условий организации разряда и неявно учитывает отклонения от теоретических предположений о величине эффективного электрического поля в стримере, взаимное влияние стримеров и т.п. Он устанавливается таким, чтобы достичь согласия экспериментальных и расчетных результатов в одной из серии экспериментов. Величина q не зависит от расхода газа, частоты следования импульсов, концентрации и сорта токсичной примеси при фиксированном составе газа. В расчетах перечисленные параметры при $T=293$ К были выбраны согласно работам [7,8]: $r_{st}=0.025$ см, $W_{st}=8 \times 10^{-3}$ Дж/см³, $q=0.4$ и $D_{dif}=0.3$ см² с⁻¹, где D_{dif} - коэффициент диффузии.

Концентрация активных частиц, возникающих в соударениях молекул с электронами сразу после импульса в высоком поле головки стримера, зависела от удельной энергии w_{st} ($w_{st}=q \cdot W_{st}$ [7,8]), идущей на наработку этих частиц, мольного состава газа и G-факторов. G-факторы определяют количество частиц сорта i , возникших из молекул сорта j на 100 эВ введенной в газ энергии, и зависят от поля в головке стримера и состава газа. Они были получены из решения уравнения Больцмана [6]. Поскольку нельзя рассчитать поле в головке стримера в реальной установке, его значение было выбрано равным 200 Тд. При этом значении поля результаты моделирования лучше всего соответствуют экспериментальным данным по конверсии NO в отсутствие УВ.

В рамках использованного при моделировании подхода, эффект температуры был рассмотрен с учетом экспериментальных исследований влияния температуры на свойства стримера [10] и выводов, представленных в [11], для распространения стримера в плотной среде. Согласно этим результатам следующие температурные зависимости были приняты: $E/N=\text{const}$, $r_{st} \sim N^{-1}$ или T , $D_{dif} \sim T^{1/2}$, $n_e \sim N^2$ или T^{-2} , где N – плотность газа. В данной работе концентрация активных частиц изменялась с ростом температуры варьированием параметра q при фиксированном энергозатрате W_{st} .

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Влияние температуры на конверсию NO_x в присутствии C₂H₄ и C₃H₆

Исследуемый газ состоял из 71-73% N₂, 17-17.5% O₂, 6.7% CO₂ и водяных паров. При комнатной температуре содержание H₂O составляло 0.8%, при $T=393$ и 493 К – 4-5%. Концентрация NO_x и углеводородов были ~500 ppm и 550 ppm, соответственно.

Параметры для вычисления были изменены в соответствии с зависимостями, указанными выше, величина q стала равна 0.3 при $T=393$ К и 0.14 при $T=494$ К.

На рис. 1 показано влияние C_2H_4 и C_3H_6 на процесс конверсии NO для разных температур. На рис.1 также представлено изменение концентраций УВ при $T=393$ и 493 К. Результаты даны в зависимости от вложенной в газ энергии для нормальных условий ($T=293$ К и $p=1$ атм). Хорошее согласие между экспериментальными данными и результатами расчетов для УВ и NO наблюдается для разных температур, кроме результатов конверсии в присутствии C_3H_6 при $T=493$ К. Возможно, это связано с условиями эксперимента, отличающегося от других режимов меньшим количеством паров воды (2.3%). Цена удаления одной молекулы NO и эффективность окисления при значении энергии $W=3 \times 10^4$ Дж/нм³ представлены в таблице 1. Экспериментальные данные в присутствии C_3H_6 при $T=493$ К даны в скобках. Как видно из таблицы 1, наибольшее удаление NO в отсутствие УВ достигается при $T=393$ К и ухудшается с ростом температуры. Тогда как с УВ эффективность окисления NO растет с увеличением температуры. При одной и той же температуре пропилен оказывает большее влияние на конверсию NO, чем этилен. Величина удаленного NO близка к 100% при $T=393$ и 493 К и цена одной удаленной молекулы NO практически одинаковы и равны 14 эВ. Концентрация основных продуктов конверсии NO в присутствии C_3H_6 даны в таблице 2.

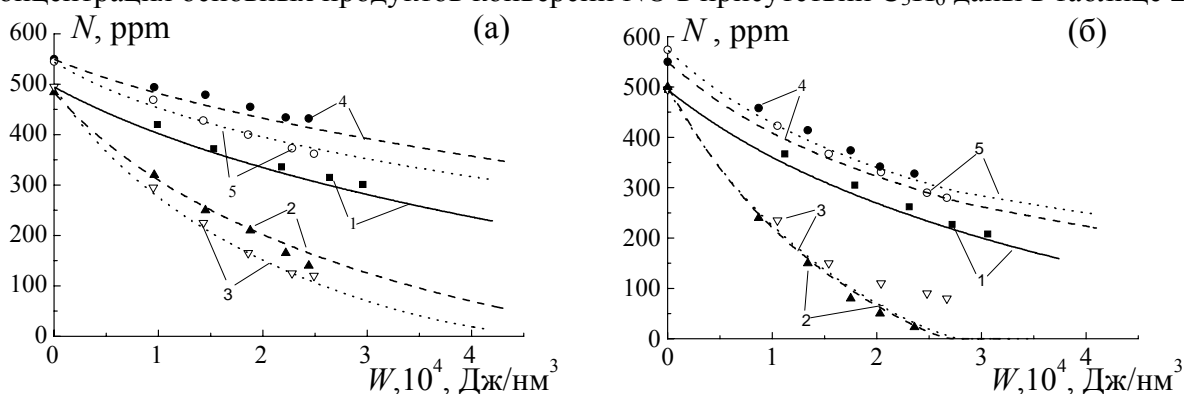


Рис. 1. Влияние температуры на концентрации NO и углеводородов в зависимости от вложенной энергии в присутствии (а) C_2H_4 и (б) C_3H_6 . Символы – экспериментальные данные, кривые – результаты моделирования. 1 – [NO], $T=293$ К; 2 – [NO], $T=393$ К; 3 – [NO], $T=493$ К; 4 – [C_2H_4] и [C_3H_6], $T=393$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

Табл.1. Цена удаления одной молекулы NO и эффективность конверсии при значении $W=3 \times 10^4$ Дж/нм³. Состав газа: (71-73)% N_2 + (17-17.5)% O_2 + (0.8-5)% H_2O + 6.7% CO_2 ; $[NO]_0 = 480-500$ ppm; [C_2H_4]₀ = 516, 550, 545 и [C_3H_6]₀=511, 550, 574 ppm.

Примеси	T=293 К	T=393К	T=493К
-	46 эВ	44 эВ	62 эВ
	33%	36%	25%
C_2H_4	35 эВ	21 эВ	18 эВ
	43%	74%	86%
C_3H_6	27 эВ	14 эВ	14(16) эВ
	60%	100%	100(84)%

Табл.2. Продукты конверсии NO при наличии C_3H_6 для разных температур. Концентрации даны в ppm при значении $W=3 \times 10^4$ Дж/нм³. Состав газа – в Табл.1

Компонент	T=293К	T=393К	T=493 К
HNO_2	16	18	11
HNO_3	15	48	24
CH_2O	90	200	186
CH_3CHO	51	151	144
CH_3ONO_2	3	13	15
CH_2CHCHO	2	8	7
$ONCH_2CHO$	12	22	20
C_2H_5ONO	13	13	8
$C_2H_5ONO_2$	4	12	12

4.2. Конверсия SO_2 в присутствии пропилена

Чтобы проверить влияние пропилена на конверсию оксидов серы, было проведено моделирование при $T=493$ К с составом газа, в котором пары воды составляли 4.8%, а примеси имели следующие концентрации: $[NO]_0=495$ ppm, $[SO_2]_0=50$ ppm, $[C_3H_6]_0=545$ или 1500 ppm. При значении вложенной энергии $W=3 \times 10^4$ Дж/нм³ концентрация SO_2 уменьшилась до 49.3 ppm для обеих концентраций C_3H_6 , и до 49.4 ppm - без C_3H_6 . Несмотря на убыль радикалов OH и O при взаимодействии с C_3H_6 , дополнительное образование NO_2 в реакции $O_2+CHO \Rightarrow NO_2+CO$ и в цепочке реакций, вызванных взаимодействием C_3H_6OH с NO, дает заметный рост концентрации SO_3 в реакции $NO_2+SO_2 \Rightarrow OH + SO_3$. Эта реакция компенсирует гибель OH и O радикалов в присутствии NO и C_3H_6 . В зависимости от катализатора, 1 ppm H_2SO_4 может быть достаточным для его отравления. Если концентрация водяных паров составит 10%, подавление образования H_2SO_4 пропиленом может быть проблематично, и необходимо проводить специальные исследования.

5. ВЫВОДЫ

В работе представлены численные и экспериментальные результаты конверсии NO_x в коронном импульсном разряде, когда в газ, состоящий из N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 и 500 ppm NO_x , добавляются C_2H_4 и C_3H_6 в качестве примесей при $T=293, 393, 493$ К. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными по конверсии NO, NO_x , C_2H_4 и C_3H_6 . На основе подхода, принятого в моделировании, который учитывает стримерную природу разряда, исследовано влияние температуры на конверсию NO_x . При одной и той же температуре пропилен в большей степени способствует уменьшению концентрации оксидов азота в процессе очистки, чем этилен, благодаря дополнительному образованию различных радикалов углеводородов. Радикал HO_2 является главным компонентом в уменьшении концентрации NO в присутствии C_2H_4 и C_3H_6 . Наилучшая конверсия NO, близкая к 100%, получена при $T=393$ и 493 К с $[C_3H_6]_0=550$ и 574 ppm, и 86% - с $[C_2H_4]_0=545$ ppm при $T=493$ К, когда вложенная в газ энергия равнялась 3×10^4 Дж/нм³. Цена удаления одной молекулы NO оценивается приблизительно в 14 и 18 эВ в присутствии C_3H_6 и C_2H_4 , соответственно. Без углеводородных примесей лучшее удаление NO, равное 36%, было достигнуто при $T=393$ К с ценой 44 эВ. При наличии оксидов серы в топливе подавление образования серной кислоты в плазме, когда присутствуют углеводороды, может быть недостаточным, чтобы избежать отравления катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Orlandini I., Riedel U.J. // *Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V.33. P.2467.
2. Dorai R., Kushner M.J. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. V.34. P.574.
3. Miessner H., Francke K.-P., Rudolf R. // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2002. V.36. P.53.
4. Hoard J.W., Panov A. // *SAE paper 2001-01-3512.* 2001.
5. Penetrante B.M., Brusasco R.M., Merritt B.T., Vogtlin G.E. // *SAE paper 1999-01-3687.* 1999.
6. Filimonova E.A., Kim Y.H., Hong S.H., Han S.H., Song Y.H. // *In Proc. of 15 Int. Symp. on Plasma Chemistry, 9-13 July, 2001, Orleans, France.* P.3041.
7. Жедезняк М.Б., Филимонова Е.А. // *TBT.* 1998. Т.36. С.374. С.557.
8. Filimonova E.A., Amirov R.H., Kim H.T., Park I.H. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V.33. P.1716.
9. Babaeva N.Yu., Naidis G.V. // *J.Phys.D: Appl. Phys.* 1996. V.29. P.2423.
10. Allen N.L., Ghaffar A., J. // *Phys. D: Appl. Phys.* 1995. V.28. P.383.
11. Babaeva N.Yu., Naidis G.V. // *J. Electrostatics.* 2001. V.53. P.123.