

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ГОМОГЕННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ КОНВЕРТОРОВ.

Цыганов Д.Л.

Введение

Современная энергетика, основанная на сжигании углеводородов, загрязняет атмосферу азотом, окислами серы, частицами сажи, двуокисью углерода, что приводит к парниковому эффекту. Следовательно, необходимо заменить прямое сжигание углеводородов (C_{solid} , C_nH_{2n} , CH_4) их конверсий в носители энергии, не содержащие углерод или содержащие его в меньшей степени.

Водород является одним из основных компонентов, используемых в топливных элементах – химических источниках тока. Топливные элементы в настоящее время приобретают всё большую и большую актуальность в связи с ростом экологической угрозы во всём мире. Содержание энергии на единицу массы у него выше, чем у любого органического топлива – 120.7 ГДж/Т (энтальпия окисления H_2 составляет ≈ 3 кВт.ч/м³ при нормальных условиях), сгорание водорода не приводит к загрязнению окружающей среды, т.к. в результате окисления водорода получается вода. Производство водорода в мире сейчас превышает 50 миллионов тонн в год и растёт на 10% в год.

Необходимость совершенствовать технологии данного процесса диктуется ограниченностью сырьевых и энергетических ресурсов, экологическими проблемами. Для совершенствования технологии предлагаются использование плазмохимические технологии.

Плазмохимические технологии получения водорода базируются на двух технологиях конверсии исходной смеси в водород. При первой технологии, в плазмохимических реакторах реагенты взаимодействуют с компактной, высокотемпературной областью разряда, за счет чего, в основном, и идут газофазные реакции пиролиза. При этом разряд выступает как эффективный нагреватель реагентов и источник энергии для покрытия энергозатрат эндотермического процесса конверсии. При второй технологии - разряд выступает как источник активных радикалов.

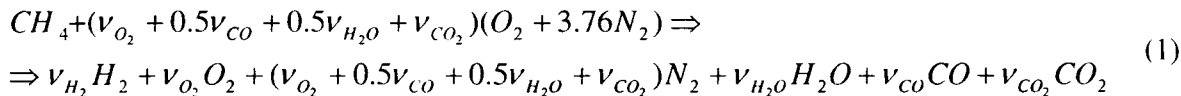
В качестве сырьевого источника перспективно использовать метан и некоторые его гомологи, так как считаются возобновимыми источниками (так как являются продуктами жизнедеятельности бактерий при брожении биомассы и, следовательно, метан может быть получен из биомассы городских свалок, очистных сооружений и отходов сельского хозяйства).

В настоящее время, не смотря на все достигнутые успехи в плазмохимической технологии получения водорода, не сформулированы, как разряду, так и к газодинамическому течению реагирующего газового потока. Не исследован анализ возможных факторов, влияющих на эффективность конверсии. Для ответа на поставленные вопросы было проведено 0D численное исследование. На основании 0D моделирования предложены технические требования к разряду. Для проверки выводов по 0D моделированию было произведено численное 2D моделирование осесимметричного потока для конвертора длиной около 40 мм.

1. Постановка задачи

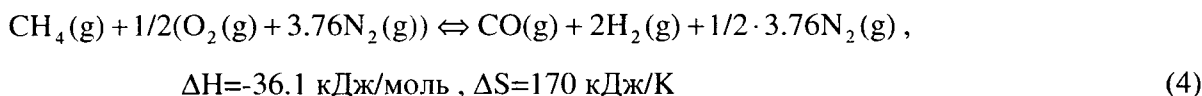
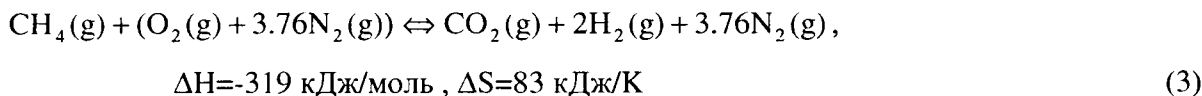
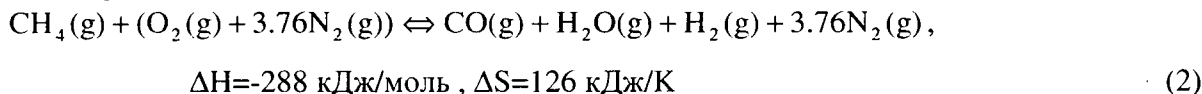
Анализ, для ответа на поставленные вопросы, проведен для условий, при которых работают большинство конверторов [1-3] или к которому должен стремиться идеальный конвертер. Давление $P \sim 1$ атм., температура от 500К до 2000К. Рабочая смесь – метан (CH_4) + воздух ($21\%O_2 + 0.79N_2$).

Процесс конверсии метана можно представить следующей брутто схемой.



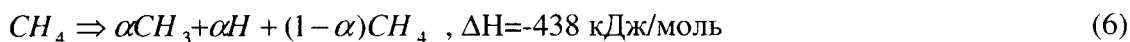
где v_i - мольная концентрация i -компоненты ($i=O_2, N_2, \dots$)

Для моделирования горения метана (1) для вышеприведенных условий наиболее выведена кинетическая схема на базе механизма GRI-3 [4]. В зависимости от содержания окислителя (кислорода) механизм GRI-3 моделирует протекания реакций для богатых смесей, которые можно представить следующими схемами:



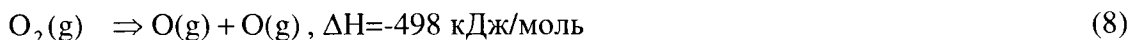
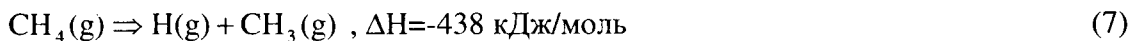
Для 2-го и 3-го уравнения стехиометрический фактор ϕ равен 2, для 4 уравнения – 4 и для 5 - бесконечности. При этом максимальная мольная доля наработки водорода составляет для 2, 3,4,5 уравнения 0.1479, 0.2959, 0.4098, 0.6667 соответственно, а процент конверсии (отношение число молей водорода на выходе к общему числу молей водородосодержащего газа в пересчете на водород) 3,4,5 уравнения – 100%, а для 2 уравнения – 50%.

Влияние разряда моделировалось двумя способами, что соответствует двум технология воздействия разряда на смесь - “мгновенная” и “объемная”. Для первой технологии (“мгновенная”) подразумевается, что воздействие разряда в начале привело к образованию радикалов CH_3 и H по следующей схеме:



где α - коэффициент диссоциации, $0 \leq \alpha \leq 1$.

Для второй технологии (“объемная”) подразумевается, что воздействие разряда постоянно, и приводит к образованию радикалов по следующим схемам:



Из практических соображений время расчета принималось равным $\tau_{fin} = 1$ сек. В расчетах также использовалось понятие рекомендуемого времени для конверсии $\tau_{рек}$. Это время, когда концентрация водорода достигнет 90% от конечной концентрации.

CFD расчеты выполнены на основе модели совершенного вязкого газа. Осесимметричный вращающийся турбулентное течение описывался системой нестационарных уравнений Навье-Стокса и энергии, осредненных по Рейнольдсу. Турбулентная вязкость определялась с помощью стандартной $k-\epsilon$ модели [5]. Для замыкания вихревого рассеивания вихрей для моделирования химических реакций использовалась модель Eddy Dissipation Concept (EDC) [6]. Данная модель позволяет рассчитывать детальные химические схемы в турбулентные течения. В данной модели предполагает, что реакция происходит в малых турбулентных струк-

турах, которые определяются характерными размерами турбулентности. Объемная доля таких структур смоделирована по модели, предложенной в работе [7].

2. Способ решения уравнений.

Решение уравнений химической кинетики осуществлялось при помощи пакете Chemkin-II (Chemkin-IV) [9]. Chemkin - это набор прикладных программ, библиотек и баз данных. Уравнения скорости реакций и термодинамические данные были интегрированы входной файл. Используя программу для расчета дифференциальных уравнений (располагаемый в пакет Chemkin) производился расчет компонент по времени, в зависимости от давления, температуры, начальных концентраций вещества. Предполагалось, что константы скорости прямой реакции описывались обобщенной формулой Аррениуса.

Для численного моделирования (CFD-моделирование) газодинамических течений использовался пакет Fluent [8]. Fluent — современный, универсальный программный комплекс, предназначенный для решения задач механики жидкостей и газов. Более подробно об особенностях численного метода, реализованного в пакет Fluent изложены в [8].

Для CFD –моделирование использовался неявный Segregated решатель, расчетная сетка - Tri Primitive, построена при помощи программы Gambit, которая входит в пакет Fluent 6.1.22. Расчет производился на базе механизма GRI-1.2 (32 компоненты и 177 реакций) [4]. Механизм GRI-1.2 представляет более раннюю разработку механизма GRI-3, но по своей сути - это редуцированной схема для механизма GRI-3 (53 компоненты и 325 реакций).

Для расчетов использовался кластер со следующей архитектурой: 12 узлов PIV @ 3GHz, шина 800MHz, RAM 512Mb, HDD 40 Gb, 1 Gb Ethernet, кэширующий маршрутизатор. Операционная система - Linux.

3. Результаты численного анализа

3.1 0D-моделирование

Интегральный анализ путей окисления показывает, что окисления метана идет с образованием ацетилена, с последующим образованием CO и H₂. Более подробную схему интегрального анализа можно посмотреть в [11].

Моделирование окисления богатых смесей при термическом воздействии на поток хорошо изучено и представлено в литературе [10]. Конверсия метана и образование водорода начинается с температуры порядка 900 К (рис. 1). Скорость наработки водорода примерно одинакова при росте температуры до 2000 К. После 2000 К происходит уменьшение скорости наработки водорода.

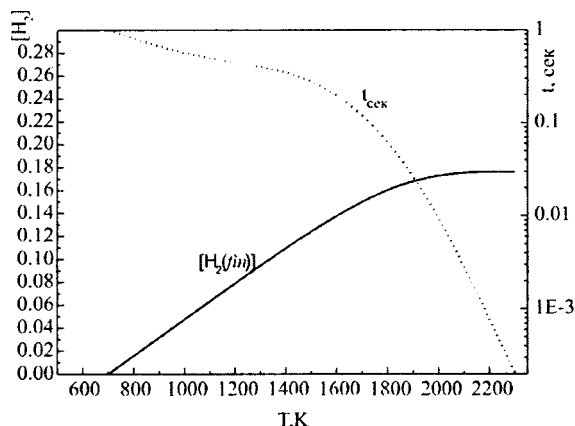


Рисунок 1. Время конверсии и мольная доля содержания водорода при $\phi=2$ в зависимости от температуры.

Если на метан воздействовать разрядом, так что в самом начале в смеси образуется радикалы (6), скоростной анализ показывает, что основная реакция – реакция образование ацетилена $CH_3 + CH_3 + M \Rightarrow C_2H_6 + M + Q$: Атомарный водород, как правило, окисляется кислородом. Характерное время протекания реакции $\sim 10^{-3}-10^{-4}$ сек. При протекании реакций происходит большое выделение тепла. Численные оценки показывают, при росте начальной степени диссоциации α на 1% температура возрастает примерно $\sim 20K$ (рис. 2).

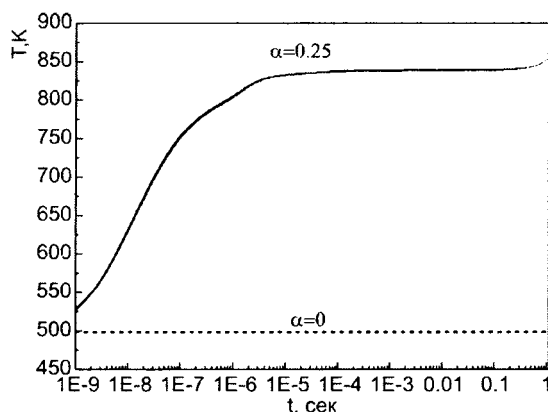


Рисунок 2. Влияние степени диссоциации метана на тепловыделение для стехиометрической смеси.

Дальнейшее окисление углеводородов будет определяться новой температурой. Соответственно “плазмохимическое” время индукции будет определяться временем протекания реакции плюс термодинамическое время индукции - происходит сокращение времени индукции исходной холодной смеси.

С учетом того, что образование водорода начинается с температуры порядка 800K для плазмохимического реактора с “мгновенным” вбросом радикалов, такое воздействие разряда малоэффективно и не приводит к значительному росту переработки углеводородного сырья. В технологии, которых будет реализован “мгновенным” вброс радикалов, будет происходить значительное сокращение рекомендуемого времени наработки водорода (рис. 3).

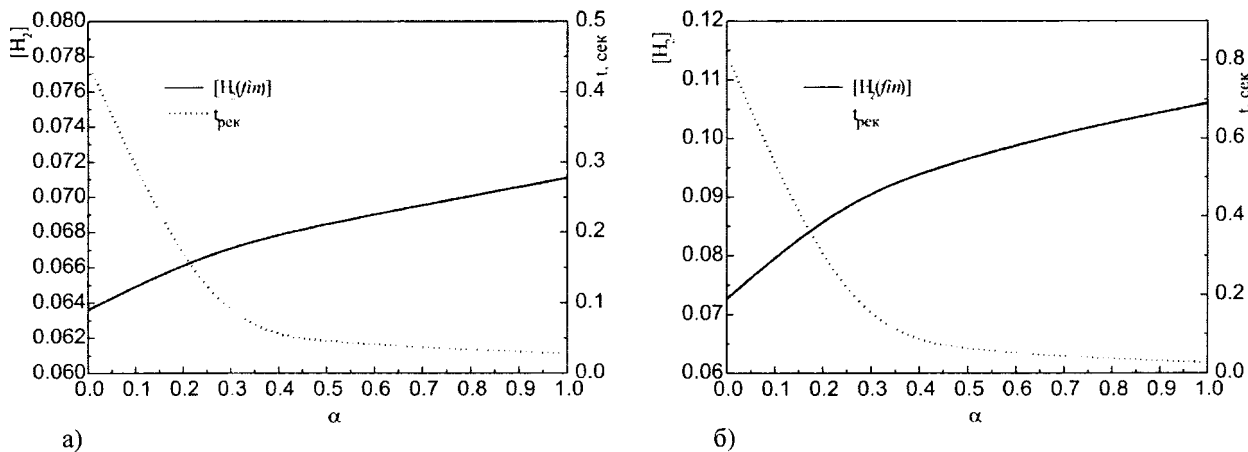


Рисунок 3. Время конверсии и мольная доля содержания водорода в зависимости от степени диссоциации для температуры $T=1100 K$. а) $\phi=2$ б) $\phi=4$

Оптимальный режим для получения максимума водорода потока не будет ни чем не отличаться от термического конвертора. Лучше всего такую технологию использовать для перевода жидкого топлива в газообразное (синтез газ) и производить непосредственное сжи-

гание синтез газа в топке. Но, данная технология обладает теми же недостатками, как и простое горение – высокая температура приводит к образованию окислов азота.

Для снижения окислов азота необходимо понизить рабочую температуру потока. Один из методов, это постоянное воздействие разряда на рабочую смесь. Моделирование разряда показала, что действительно возможно снижение рабочей температуры смеси. Мольная доля содержания водорода в смеси в зависимости скорости диссоциации и рабочей температуры смеси по схеме 6 и 7 приведены на рис. 4.

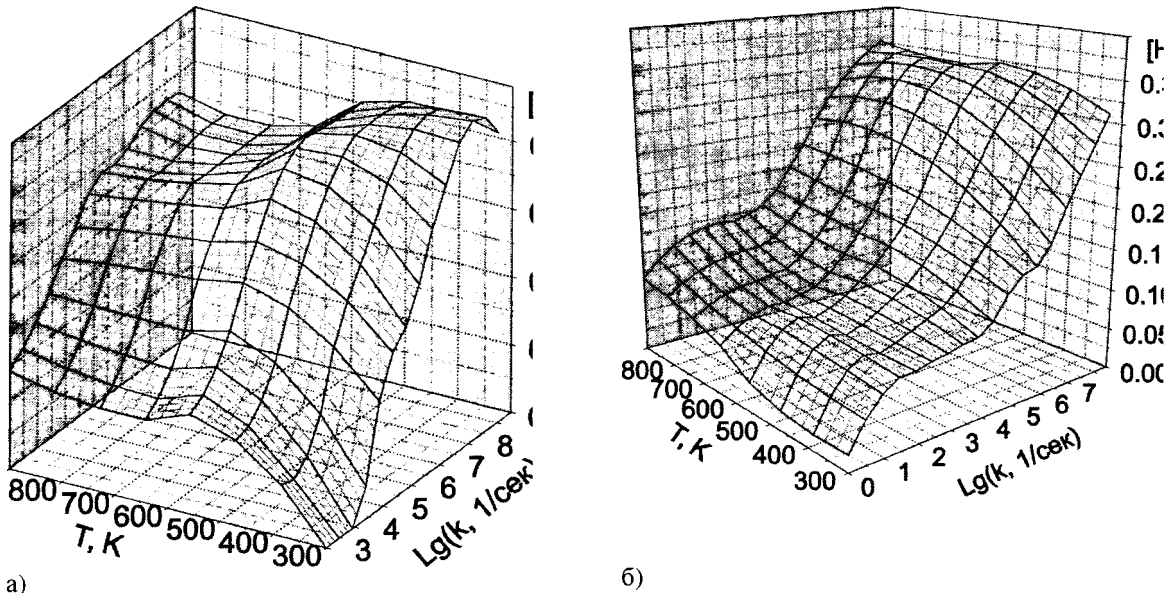


Рисунок 4. Мольная доля содержания водорода в смеси в зависимости скорости диссоциации и рабочей температуры смеси. а) $\phi=2$ б) $\phi=4$

С повышением температуры эффективность разряда снижается. Наибольшая эффективность достигается для рабочей температуры 600-1200 К (рис. 5).

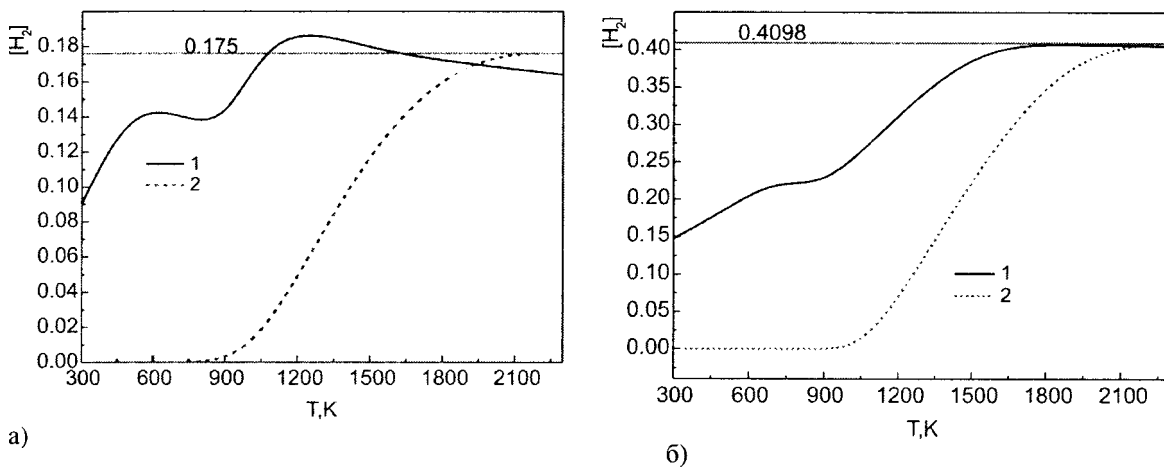


Рисунок 5. Эффективность плазмохимического (1) и термического (2) конвертора в зависимости от температуры для константы скорости равной $k \sim 10^5 \text{ сек}^{-1}$ а) $\phi=2$ б) $\phi=4$

Низкая эффективность для высоких температур приводит к тому, что наиболее эффективно использовать смесь с $\phi=4$. Тепла, которое выделяется в результате протекания химических реакций, хватает слегка разогреть смесь и не нет необходимости подогревать смесь, как $\phi=\infty$ (рис. 6).

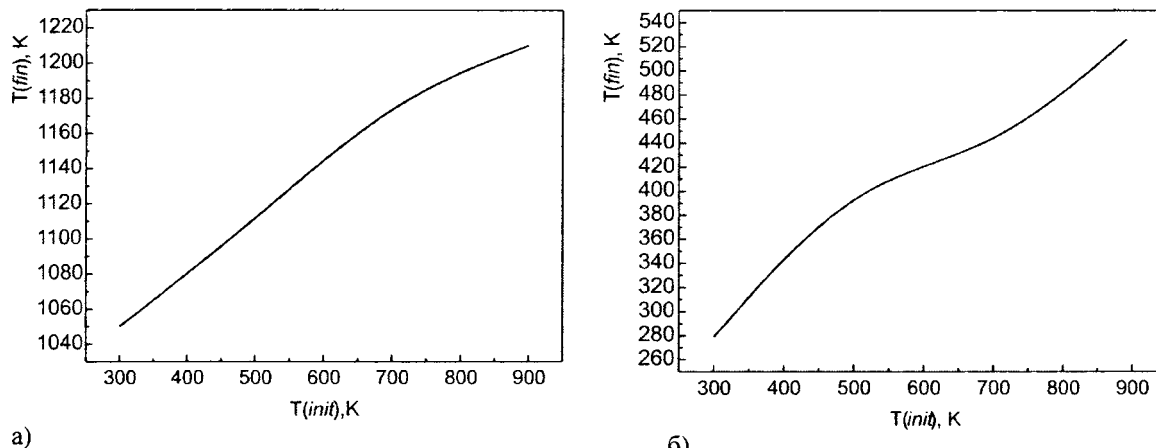


Рисунок 6. Конечная ($T(fin)$) температура потока в зависимости от начальной ($T(init)$) температуры а) $\phi=4$ б) $\phi=\infty$

Отметим также, что термодинамика для богатых смесей с $\phi=2$ и $\phi=4$ (рис. 5) не позволяет достигать максимума наработки водорода, что составляет примерно 0.175 и 0.4098 для $\phi=2$ и 4.

Эффективность влияния разряда распад метана или кислород носит нелинейный эффект и определяется разными путями образования водорода. Если воздействовать только на метан, так что он распадается со скоростью $k \sim 10^5 \text{сек}^{-1}$ при начальной температуре $T \sim 500\text{K}$, водорода образуется около 9%, для кислорода при тех же условиях - 8.6%. В то время как при суммарном воздействии водорода образуется около 24%, что меньше суммарного образования водорода при раздельном распаде метана и кислорода.

3.2 Выводы по 0D моделированию

Подводя краткий итог по 0D моделированию, можно сделать следующие выводы для разрабатываемого конвертора:

1) гомогенный термический конвектор надо постоянно подогревать смесь до температуры $\sim 2000\text{K}$. Лучше всего его использовать для перевода жидкого топлива в газообразное (синтез газ) и производить непосредственное сжигание синтез газа в топке.

2) конвертор с “мгновенным” вбросом радикалов не приводит к снижению рабочей температуры. Эффективность использования будет определяться, что эффективнее просто нагреть смесь или нагреть разрядом

3) постоянное воздействие разряда снижает рабочую температуру. Рекомендуемая частота разряда - 10^6 - 10^8 Гц, т.е. микросекундный или наносекундные разряды. Амплитуда разряда определяется эффективностью вкладывания энергии разряда VT-релаксацию.

3.4 CFD моделирование осесимметричного конвертора.

Общие выводы по 0D позволяют спроектировать “плазмохимический” конвертор позволяют разработать рекомендации по проектированию конверторов. Приведем пример разработки конвертора на базе CFD моделирования.

Проектирование конвертора целесообразно начинать с определения габаритных размеров. Допустим, нужно разработать конвертер длиной $L=50\text{мм}$ (рис. 7).

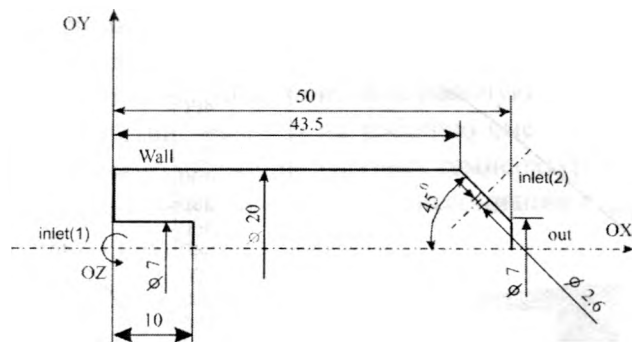


Рисунок 7. Эскиз конвертора

Исходя из 0D моделирования, решаем, что наиболее оптимально использовать богатую смесь с $\phi=4$. Выбираем оптимальную рабочую температуру смеси $T=900\text{K}$. Исходя из рабочей температуры, выбираем такой разряд, чтобы он обеспечивал скорость распада $k\sim 10^{5-7}\text{сек}^{-1}$. Можно уменьшить температуру протекания реакции, если увеличить скорость распада.

Исходя из 0D моделирования для рабочей температуры смеси и скорость распада метана и кислорода, определяем начальную температуру потока $T=300-500\text{K}$. Находим исходя из скорости распада CH_4 и O_2 максимальную скорость подачи холодной смеси. Например, для $k\sim 10^7\text{сек}^{-1}$ - $v < k \cdot L \cong 10^5\text{ м/сек}$. Принимаем $v=100\text{ м/сек}$. Исходя из скорости, находим объем подачи газа Q . ($Q=7.6 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3/\text{сек}=7.6\text{ л/сек}$ (для нормальных условий)). Для защиты стенок и уменьшения потерь можно рекомендовать к использованию газовую завесу. Величину скорости закрутки уточняется исходя из CFD моделирования. На основании CFD моделирования, производим анализ по улучшению конвертора (убирания застойных зон, уменьшение тепловой нагрузки стенок...).

Произведенный CFD расчет конвертору (рис. 7) подтверждают сделанные предположения. Энергии, которая выделяется при протекании химических реакции для очень богатых смесей $\phi=4$, достаточно для выхода на рабочий режим (рис. 8). Это говорит о достаточно высокой эффективности использования газовой завесы.

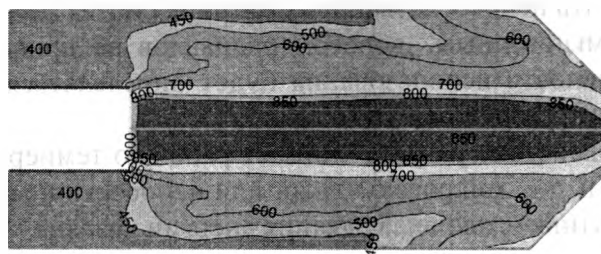


Рисунок 8. Распределение температуры в плоскости симметрии

Конверсия водорода высокая, и составляет до процентов от максимально возможного количества в данной смеси (рис. 9).

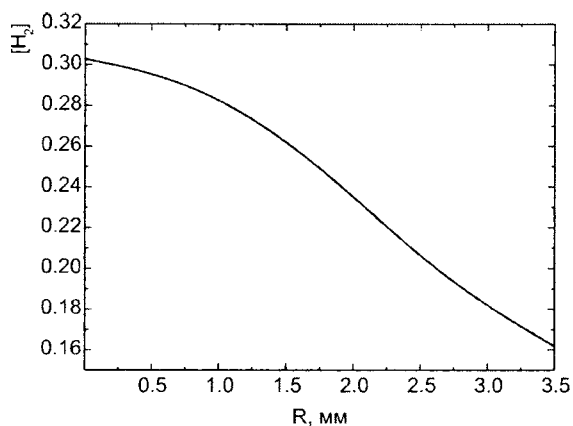


Рисунок 9. Распределение концентрации H₂ на выходе из сопла

Не конвертируемый водород остался в высших углеводородах (рис. 10) и немного в воде (рис. 11).

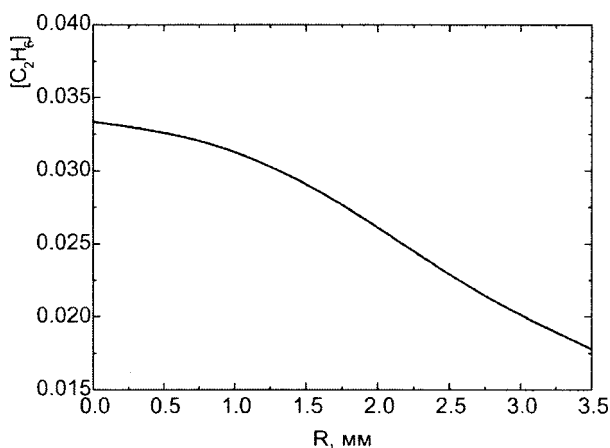


Рисунок 10. Распределение концентрации C₂H₆ на выходе из сопла

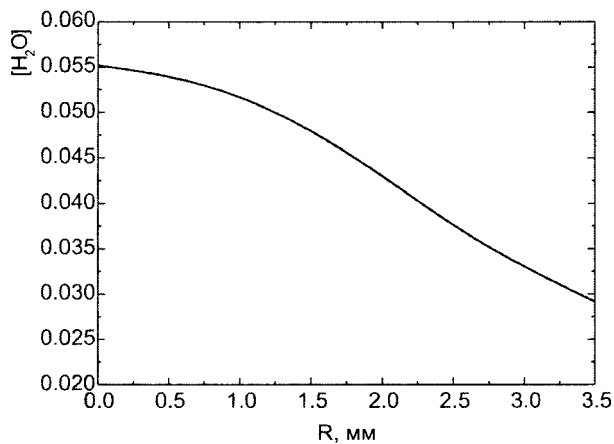


Рисунок 11. Распределение концентрации H₂O на выходе из сопла

4. Выводы

Моделирование позволяет рекомендовать методику проектирования любого конвертора, производит модернизацию существующих конверторов. Показано принципиальная возможность конверсии метана для рабочей температуры 900К при использовании плазмохимического реактора с “объемным” воздействием разряда.

Для получения максимального выхода водорода необходимо, чтобы разряд обеспечивал скорость распада метана и кислорода $k \sim 10^{5-7}$ 1/сек. Для плазмохимического реактора наибольшая эффективность достигается в диапазоне температур 600-1200К. Наиболее эффективно использовать очень богатые смеси с $\phi=4$.

CFD расчет позволяет получать поля - скоростей, температур, основных компонент CO₂, CO, CH₄, N₂, H₂O, O₂ и проводить модернизацию конвертора на основании полученных данных. Использование газовой завесы обеспечивает высокую эффективность уменьшения тепловой нагрузки стенок и уменьшение тепловых нагрузок стенок конверторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Словецкий Д.И.* Плазмохимическая переработка углеводородов: современное состояние и перспективы./ 4 Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. 13-18 Мая 2005, г. Иваново, Россия.
2. *H.K.Song, H.Lee, J-WChoi, Na B.* Effect of electrical pulse forms on the CO₂ reforming of methane using atmospheric dielectric barrier discharge. *Plasma chemistry and Plasma Processing*, Vol. 24, No1, March 2004.
3. *Rusanov V., Jivotov V., Babaritsky A., Dyomkin S., Smirnov R., Tchebankov F., Moskovsky A., Bibikov M., Konovalov G.* Process of hydrocarbons particle oxidation stimulated by plasma of atmospheric pressure microwave discharge. 31-st EPS Conference on Plasma Phys. London, 28 June -2July 2004 ECA Vol.28G, P-4.061. 2004.
4. *Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song, S., Gardiner W.C., Lissianski V.V., Qin Z* GRI-MECH 3.0 accessible at http://euler.me.berkeley.edu/gri_mech.
5. *Launder B.E., Spalding D. B.* *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*// Academic Press, London, England, 1972.
6. *Magnussen B. F.* On the Structure of Turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reaction in Turbulent Flow. Nineteenth AIAA Meeting, St. Louis, 1981.
7. *Gran I. R. and Magnussen B. F.* A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. part 2. influence of combustion modeling and finite-rate chemistry. *Combustion Science and Technology*, 119:191, 1996.
8. **URL** <http://www.fluent.com>
9. *Kee R.J., Rupley F.M., Meeks E., Miller J.A.* CHEMKIN-III: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics. // SAND96-8216, 1996. 23. **URL** <http://www.reactiondesign.com>
10. *Варнатц Ю., Масс У., Диббл Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. / Пер. с. англ. Г.Л. Агофонова. Под ред. П.А. Власова. –М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.-352с.
11. *Warnatz J.* Critical survey of elementary reaction rate coefficients in the C/H/O/ system// B: Gardiner W.C. jr. (ed). *Combustion chemistry*. Springer-Verlag, N.Y., 1984.